

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



**Síntese e caracterização de compostos organometálicos de Ruténio(II),
Ferro(II) e Níquel(II) com potenciais aplicações em óptica não-linear**

Ana Margarida Ganhão Guerreiro dos Santos

Dissertação
Mestrado em Química
Especialização em Química

2012

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



**Síntese e caracterização de compostos organometálicos de Ruténio(II),
Ferro(II) e Níquel(II) com potenciais aplicações em óptica não-linear**

Ana Margarida Ganhão Guerreiro dos Santos

Dissertação
Mestrado em Química
Especialização em Química

Orientador: Professor Doutor Paulo Mendes
Co-orientadora: Professora Doutora Maria Helena Garcia

2012

Agradecimentos

Em primeiro lugar ao professor Doutor Paulo Mendes e à professora Doutora Helena Garcia, pela sua orientação, disponibilidade, dedicação e infinita paciência. À professora Doutora Paula Robalo pela sua disponibilidade, atenção e inspiração. À isabel Tomaz pela disponibilidade e atenção.

Aos colegas de laboratório, à Andreia Valente por TUDO, ao Tiago Silva pelo café e mais qualquer coisinha, às Cristinas, mini pela amizade e paciência e maxi pela infinita amizade e tenacidade e Tânia Morais, pela ajuda e pela amizade.

Aos amigos que me acompanharam nestes anos, aqueles que são para a vida, por tudo.

À família sem a qual não estaria aqui, a todos mas em especial à minha mãe e aos meus avós, por serem o meu chão.

Em especial não posso deixar de agradecer a Sara por me ouvir e a família Mota por me dar mais do que tecto, casa, sempre que preciso.

Obrigada.

Resumo

As possíveis aplicações tecnológicas de compostos com propriedades de óptica não linear na área da inovação tecnológica, como processamento digital ou mesmo na área das comunicações tem vindo a incitar o desenvolvimento de novos compostos como os de η^5 -monociclopentadienilo metálicos, contendo vários cromóforos derivados de benzenos e tiofenos.

Os compostos organometálicos com propriedades ópticas não lineares têm sido estudados com vista à potencial aplicação tecnológica em diversas áreas que vão desde as telecomunicações à aquisição, processamento e armazenamento óptico da informação. Estudos sistemáticos em η^5 -monociclopentadienilos metálicos contendo sistemas electrónicos deslocalizados baseados em anéis aromáticos de benzeno e tiofeno mostraram que estes compostos podem ser promissores neste domínio, nomeadamente com base nas suas propriedades de óptica não linear de segunda ordem.

Com o objectivo de continuar os estudos dentro desta família de compostos, neste trabalho foram sintetizados e caracterizados por IV, UV-Vis, ^1H -RMN e ^{31}P -RMN vários complexos organometálicos de η^5 -monociclopentadienilo e de η^5 -monopentametilciclopentadienilo de Fe(II), Ru(II) e Ni(II) contendo ligandos hiperpolarizáveis derivados de tiofenos e tienotiofenos substituídos com um grupo NO_2 como aceitador e coordenados ao centro metálico pela função acetileto.

As hiperpolarizibilidades quadráticas de alguns dos compostos obtidos foram determinadas pelo método de Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) a 1500 nm. Fez-se também uma avaliação preliminar da possibilidade de alguns dos compostos sintetizados serem utilizados como potenciais comutadores moleculares com base nas propriedades de óptica não linear.

Abreviaturas

α Polarizabilidade linear
 β Primeira hiperpolarizabilidade ou hiperpolarizabilidade quadrática
 γ Segunda hiperpolarizabilidade ou hiperpolarizabilidade cúbica
 δ Desvio químico em ppm
 λ Comprimento de onda em nm
 μ Momento dipolar
 ν Número de onda (referente aos espectros de Infravermelho)
 χ Susceptibilidade óptica não linear
c.d.o. Comprimento de onda
COSY Correlation Spectroscopy
Cp Ciclopentadienilo (η^5 -C₅H₅)
¹³C-RMN Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
DBU 1,8-Diazobiciclo[5.4.0]undec-7-eno
d Dubleto (referente aos espectros de RMN)
DMF Dimetilformamida
F Forte (relativo à intensidade dos modos vibracionais na espectroscopia de infravermelho)
h Hora(s)
¹H-RMN Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão
HMBC Heteronuclear Multiple Bond Coherence
Molecular Orbital)
Hz Hertz
J Constante de acoplamento (referente a RMN)
m Médio (relativo à intensidade dos modos vibracionais na espectroscopia de infravermelho)
NBS N-Bromosucinamida
NLO Óptica não linear (Non linear optics)
Ph Fenil (C₆H₅)
³¹P-RMN Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo 31
ppm Partes por milhão (referente a RMN)
Rf Factor de retenção
s Singuleto (referente aos espectros de RMN)
t Tripleto (referente aos espectros de RMN)
TCML Transferência de carga metal-ligando
TLC Thin layer chromatography
TLM Modelo dos dois níveis
THF Tetra-hidrofurano (C₄H₈O)
Uv-Vis Espectrofotometria de Ultravioleta-Vísivel

Índice

1	Introdução	2
2	Discussão	11
2.1	Metodologia geral da síntese dos ligandos	12
2.2	Ditienotiofenos.....	13
2.2.1	Síntese do ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno.....	13
2.3	Tienotiofenos	15
2.3.1	Síntese do 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno(I1)	16
2.3.2	Síntese do 2-bromo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno (I2)	17
2.3.3	Síntese do 2-iodo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno (I3).....	18
2.3.4	Síntese do trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etinizil)ilano (L1)	18
2.3.5	Síntese de 2-nitro-5-trimetilsililetinizil-tiofeno (L2) e 5-nitro-5'-trimetilsililetinizil-2,2'-bitiofeno (L3)	21
2.4	Caracterização dos ligandos acetilénicos	23
2.5	Complexos Organometálicos	26
2.5.1	Síntese dos compostos de partida	26
2.5.2	Síntese e caracterização dos complexos organometálicos derivados do trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etinizil)ilano	27
2.5.3	Síntese e caracterização dos complexos organometálicos derivados do 2-nitro-5-trimetilsililetinizil-tiofeno e do 5-nitro-5'-trimetilsililetinizil-2,2'-bitiofeno	32
2.6	Estudos de Voltametria Cíclica	39
2.7	Propriedades de NLO e Comutação Molecular	41
2.7.1	Avaliação das hiperpolarizibilidades quadráticas	41
2.8	Avaliação das propriedades de comutação molecular	42
3	Conclusões.....	48
4	Procedimento Experimental	51
4.1	Considerações gerais.....	51
4.2	Descrição das sínteses.....	53
4.2.1	Síntese de 2-bromo-5-nitro-tiofeno.....	53
4.2.2	Síntese de 2-nitro-5-trimetilsililetinizil-tiofeno	54
4.2.3	Síntese de 5-nitro-2,2'-bitiofeno.....	54
4.2.4	Síntese de 5-bromo-5'-nitro-2,2'-bitiofeno.....	55

4.2.5	Síntese de 5-nitro-5'-trimetilsililetinil-2,2'-bitiofeno	55
4.2.6	Síntese de 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno	56
4.2.7	Síntese de 2-bromo-5-nitrotieno[3,2-b]tiofeno	56
4.2.8	Síntese de 2-iodo-5-nitrotieno[3,2-b]tiofeno	57
4.2.9	Síntese de trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etnil)silano	58
4.2.10	Síntese de 3,3'-dibromo-2,2'-bitiofeno	58
4.2.11	Síntese de sulfureto de 3,3'-ditienilo	59
4.2.12	Síntese de ditieno[3,2-b:2,3-d]tiofeno	60
4.2.13	Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}]$	61
4.2.14	Síntese de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	62
4.2.15	Síntese de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	63
4.2.16	Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})\text{CC}(\text{SC}_4\text{H}_2)\text{NO}_2]$ (6)	64
4.2.17	Síntese de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{CC}(\text{SC}_4\text{H}_2)_2\text{NO}_2]$ (7)	65
4.2.18	Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2]$ (2)	66
4.2.19	Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2]$ (1)	67
4.2.20	Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{CCH}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2][\text{PF}_6]$ (3)	67
4.2.21	Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{CCH}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2]$ (4)	68
4.2.22	Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ (5)	69
4.2.23	Síntese de $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2]$ (8)	69
4.2.24	Síntese de $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ (9)	70
4.3	Voltametria Cíclica	71
4.4	Medições das hiperpolarizabilidades por HRS	71

Índice de Figuras

Figura 1- Esquema ilustrativo da forma geral das moléculas para que apresentem bons valores de β .	5
Figura 2- Complexos de Ruténio amina utilizados como comutadores redox, utilizando 1:1 solução aquosa 30% H_2O_2 /2M HCl e 62% hidrato de hidrazina.	8
Figura 3- Derivados de Ferroceno utilizados como comutadores moleculares. ⁵	9
Figura 4- Complexos contendo o fragmento $[\text{FeCp}^*(\text{Dppe})]$ utilizados como comutadores moleculares. ⁵	9
Figura 5 Síntese do $[\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ pelo método A.	26
Figura 6-Espectros electrónicos do complexo 1 (vermelho) e ligando L1' (azul) em CHCl_3 a $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$.	31
Figura 7-Analise espectroscópica de ^{31}P -NMR do complexo 6 em dois solventes deuterados diferentes.	37
Figura 8-Voltamogramas do Complexo 1 a azul e do L1 a vermelho, a 200 mV em Diclorometano.	40
Figura 9-Complexo 1 em MeOH e em MeOH+HCl.	43
Figura 10- Voltamograma do complexo 4 em diclorometano a 200 mV	45
Figura 11- Representação gráfica da evolução do I_{pc} e do I_{pa} em função de $v^{1/2}$ para o complexo 4.	45
Figura 12-Numeração dos átomos dos ligandos L1, L2 e L3.	52

Índice de Tabelas

Tabela 1-Valores de β de alguns complexos organometálicos seleccionados.	7
Tabela 2-Desvios químicos de ^1H -RMN (CDCl_3) para os ligandos sintetizados	23
Tabela 3- Dados seleccionados de espectroscopia de infravermelho dos ligandos acetilénicos.	24
Tabela 4-Dados de espectrofotometria de Uv-vis para os ligandos.	25
Tabela 5-Dados de ^1H -RMN e de ^{31}P -RMN (Acetona- <i>d</i> 6) para os complexos 1, 2 e 3 ^a .	29
Tabela 6-Dados de Uv-vis dos complexos 1,2 e 3.	30
Tabela 7- Dados solvatocrómicos para os compostos sintetizados.	31
Tabela 8. Dados de ^1H -RMN e ^{31}P -RMN (CDCl_3) para os complexos 4-9.	35
Tabela 9-Dados de Uv-vis para os complexos 4 a 6.	37
Tabela 10- Dados solvatocrómicos para os compostos sintetizados.	39
Tabela 11- Dados de VC para os compostos sintetizados em diclorometano.	j
Tabela 12-Hiperpolarizibilidades quadráticas e dados espectroscópicos relevantes	42

Introdução

1 Introdução

O efeito de óptica não linear é conhecido desde o século XIX. No entanto, apenas com o aparecimento do laser na década de 60, devido à alta intensidade do feixe produzido, foi possível demonstrar o fenómeno de óptica não linear. A experiência realizada por Franken *et al* em 1961 foi a primeira demonstração da geração de segunda harmónica. Ao propagar um raio de laser de rubi a 694 nm através de um cristal de quartzo foi observada uma radiação ultravioleta com metade do comprimento de onda.¹

Um material que apresenta propriedades de óptica não linear é um material que quando interage com a radiação modifica os componentes do campo electromagnético do sinal emitido, produzindo, por exemplo, diferentes fase, frequência, amplitude ou polarização. Estes materiais são de potencial uso em processamento de sinais ópticos, comutação e geração de frequências, entre muitos outros.²

O fenómeno da óptica não linear é explicado através da interacção entre a densidade electrónica polarizável da molécula e o forte campo eléctrico alternado emitido pelo laser. Quando um forte campo eléctrico interage com uma molécula, a distribuição da densidade electrónica ($\rho(r)$) é distorcida. Este efeito pode ser descrito como alterações dos momentos de distribuição electrónica, dos quais o mais relevante em termos das propriedades ópticas é o momento dipolar induzido (μ) da molécula, que pode ser expresso através de uma serie de potências do campo aplicado (E):

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots (1)$$

Para campos eléctricos de intensidade reduzida, os termos quadrático e cubico da equação 1 podem ser desprezados e apenas um comportamento linear é observado. No entanto, em condições onde E se aproxima da magnitude da força do campo atómico, como é o caso da radiação emitida por um laser, os termos βE^2 e γE^3 tornam-se relevantes, dando origem aos efeitos de óptica não linear (em inglês *NLO*) de 2ª e 3ª ordem, sendo os termos β e γ os termos relativos às hiperpolarizabilidades moleculares de segunda ordem (ou hiperpolarizabilidade quadrática) e terceira ordem (ou hiperpolarizabilidade cúbica), respectivamente.

As intensidades das emissões diminuem com o aumento grau de potência que afecta o campo eléctrico. Assim, os termos a partir da hiperpolarizabilidade de terceira ordem são normalmente omitidos da equação pois não têm significado físico prático.³

Tanto μ e E são vectores. Assim, a relação entre estes componentes têm de ter em consideração a relação entre os 3 componentes cartesianos de μ e de E . Assim, α será um tensor 3x3 (uma matriz de 9 termos) e β será um tensor 3x3x3 (uma matriz de 27 termos).

Devido a várias operações de simetria, alguns componentes dos tensores são iguais ou nulos, o que permite simplificar as expressões.²

A nível macroscópico a forma equivalente da equação 1 considera as susceptibilidades ópticas⁴ (χ):

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \quad (2)$$

A equação 2 representa as propriedades macroscópicas do material, onde $\chi^{(1)}$ é designado a susceptibilidade óptica linear, $\chi^{(2)}$ susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem e $\chi^{(3)}$ susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem. Os factores que influenciam as susceptibilidades são equivalentes aos factores que afectam o nível microscópico. Assim, tem de se considerar não só a frequência da radiação incidente mas também os tensores associados a cada termo que serão, tal como a nível microscópico, 3x3 para o $\chi^{(1)}$ e 3x3x3 para o $\chi^{(2)}$. Como no caso anterior, a simplificação devido a regras de simetria facilita o cálculo dos coeficientes.

Existe uma correlação entre as hiperpolarizibilidades e as susceptibilidades ópticas, se considerarmos que a susceptibilidade óptica será uma soma das hiperpolarizibilidades individuais das moléculas que formam o material. No entanto, para além do efeito do campo eléctrico é preciso considerar o efeito de polarização das moléculas vizinhas e, como tal, é preciso existir um termo que considere esse efeito. Existem várias relações matemáticas adequadas a diferentes materiais.^{2,3}

O interesse na óptica não linear deve-se às possíveis aplicações tecnológicas de alguns dos fenómenos associados. No caso da geração de segundas harmónicas (em inglês, *SHG*) são exemplos a duplicação de frequências, $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$, que permite por exemplo converter radiação infravermelha para visível e o efeito electro-óptico linear, $\omega + 0 \rightarrow \omega$, que permite modelar a fase ou amplitude de uma onda, tornando possível o transporte de informação. No caso da geração de terceiras harmónicas existem também vários exemplos de fenómenos com potencial interesse em aplicações tecnológicas. O objecto de estudo deste trabalho são as potenciais propriedades ópticas não lineares de 2ª ordem de complexos organometálicos pelo que doravante apenas serão referidas estas propriedades.

Existem várias técnicas experimentais de medição dos valores da hiperpolarizibilidade quadrática (β) e a cada uma destas técnicas estão associadas vantagens e desvantagens e limitações diversas. Os valores de β obtidos estão, assim, associados à técnica utilizada para a sua determinação.

Três das principais técnicas utilizadas actualmente para a determinação de fenómenos de óptica não linear de segunda ordem é o método de pós de Kurtz e Perry,

geração de segundas harmónicas por campo eléctrico induzido (EFISH) e a dispersão de Hyper-Rayleigh.^{2,3,5}

O método de dispersão de Hyper-Rayleigh foi desenvolvido nos anos 90 com o intuito de medir propriedades de NLO em compostos em solução, por exemplo iónicos e apolares. Esta técnica permite obter valores de β directamente, sem ser preciso determinar os termos referentes à primeira e terceira hiperpolarizibilidades, μ e γ respectivamente, tal como necessário na técnica de EFISH.² Esta técnica tem sido bastante utilizada na determinação da hiperpolarizibilidade quadrática para complexos organometálicos. As medidas HRS são obtidas focando um pulso de luz de um laser numa solução isotrópica contendo moléculas capazes de resposta óptica não linear através da medição da intensidade da dispersão luz de frequência duplicada.

A dispersão de Hyper-Rayleigh deriva da flutuação da orientação das moléculas assimétricas em solução, resultado numa assimetria num líquido isotrópico.

A geração de segundas harmónicas é apenas possível em sistemas não centrosimétricos, como tal a medição das hiperpolarizibilidades quadráticas em soluções estava limitada a utilização da técnica de EFISH, onde um campo eléctrico estático é utilizado para orientar as moléculas modificando a simetria do sistema. No entanto, como um líquido é um sistema isotrópico e a nível molecular não ordenado, é possível explorar este facto de modo a gerar segundas harmónicas através de um fenómeno de dispersão de luz.

Os processos ópticos de 2ª ordem podem também ocorrer numa solução isotrópica centro-simétrica devido a flutuações nas orientações moleculares que perturbam momentaneamente a centro-simetria da solução.

A radiação dispersa pode ter um componente da segunda harmónica que depende somente da hiperpolarizibilidade quadrática das moléculas do soluto e varia quadraticamente com a intensidade da radiação incidente.

Uma das vantagens, talvez uma das mais relevantes para os complexos organometálicos, desta técnica em relação à técnica de EFISH é o facto de não ser necessário um forte campo eléctrico direccionado pelo que é possível determinar a hiperpolarizabilidade quadrática de moléculas iónicas e apolares. No entanto, e como todas as técnicas possuem várias limitações, como por exemplo, o facto de se utilizar amostras de baixa concentração, implica que a intensidade da segunda harmónica será também baixa, ou problemas com a medição causadas por dispersão de Raman.²

Inicialmente, cristais de sais inorgânicos como LiNbO_3 ou KH_2PO_4 foram estudados devido às suas qualidades de resistência, ao facto de existirem como cristais únicos de grande dimensão e de sofrerem poucas perdas ópticas. No entanto, com o crescente

interesse e os vários avanços feitos na área de síntese e nas técnicas de avaliação para o estudo destes compostos, actualmente o estudo encontra-se focado, essencialmente, em moléculas orgânicas e organometálicas de modo a encontrar materiais adequados para aplicações tecnológicas mantendo uma boa estabilidade térmica e mecânica.^{2,3}

Os complexos organometálicos têm vindo a ser bastante estudados no âmbito das propriedades de ópticas não lineares de segunda ordem pois possuem respostas rápidas e elevadas. Além disso, possuem grande versatilidade de design molecular devido à diversidade de centros metálicos, estados de oxidação e modos de coordenação de sistemas π -conjugados que permitem otimizar as propriedades de óptica não-linear.

As propriedades de NLO em compostos organometálicos começaram a ser estudadas há aproximadamente 25 anos. O desenvolvimento nesta área, conjuntamente com o estudo das propriedades em moléculas orgânicas, permitiu avaliar a relação entre a estrutura molecular-actividade.

Na sua maioria, os compostos que registam valores interessantes de β contêm três componentes, um bom grupo doador electrónico σ/π , um bom grupo aceitador electrónico σ/π e um cromóforo π -conjugado como ponte entre o grupo doador e o grupo aceitador⁴(figura 1). No estado sólido, por exemplo, é também necessário que as moléculas estejam distribuídas de modo não centro-simétrico e com orientação favorável dos seus momentos dipolares.³



Figura 1- Esquema ilustrativo da forma geral das moléculas para que apresentem bons valores de β .

Os estudos teóricos realizados por Oudar e Chemla⁶⁷ em 1977 mostraram que uma das possíveis origens das propriedades de NLO de segunda ordem é uma transição electrónica de baixa energia, responsável por uma elevada transferência de carga, de acordo como o modelo de dois níveis (TLM):

$$\beta_{zzz} \propto \frac{\Delta\mu_{eg}f_{eg}}{E_{eg}^3}$$

Onde E_{eg} é a energia da transição entre o estado fundamental, f_{eg} é a força do oscilador que está relacionada com o momento de transição entre o estado fundamental e excitado e, portanto, com a absortividade ou coeficiente de extinção molar da banda de absorção e $\Delta\mu_{eg}$

é a diferença de momentos dipolares no estado fundamental e excitado. Este modelo mostra que β é maximizado quando a energia da transição é baixa, ou seja com elevados comprimentos de onda, elevadas absorvidades molares e maiores diferenças entre o momento dipolar do estado excitado e fundamental.

Este modelo considera que apenas um estado excitado e um componente do tensor, β_{zzz} (ao longo do eixo da transferência de carga intramolecular), determinam a resposta de NLO de segunda ordem. Este modelo, apesar de nem sempre adequado para moléculas com estruturas mais complexas, é útil para o estudo da relação estrutura-actividade.

Os dois grupos de complexos organometálicos mais estudados inicialmente foram os ferrocenilos e complexos metal-alquilo, como por exemplo, complexos de ruténio ou ósmio. A boa actividade de NLO destes complexos de ferro resulta da elevada capacidade doadora do fragmento metálico, devido a baixa energia das orbitais do metal, bem como o baixo potencial de oxidação do centro metálico.⁵

Os vários compostos reportados não apresentam diferenças significativas dos valores das hiperpolarizibilidades quadráticas com a alteração do cromóforo, sendo proposto que a interacção do ligando com o fragmento metálico está reduzida por ser ortogonal.

Foram também bastante estudados complexos com carbonilos de metais como o Cr ou o Mo coordenados a arenos com uma geometria banco de piano, onde os carbonilos funcionam com aceitador e o grupo areno ou substituintes como doador. Nestes casos concluiu-se que as propriedades de NLO se deviam as transições electrónicas nos cromóforos sendo que, tal como no caso dos ferrocenilos, a interacção é reduzida por ser ortogonal.

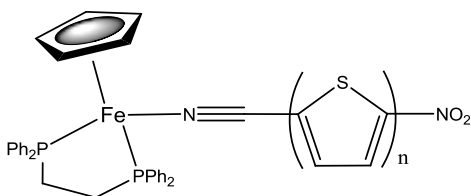
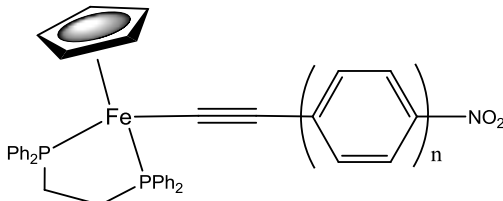
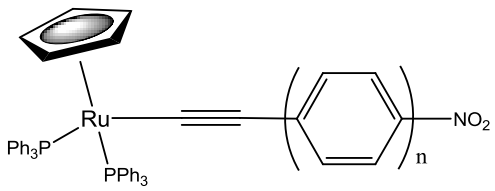
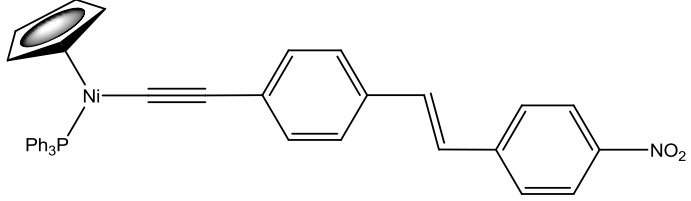
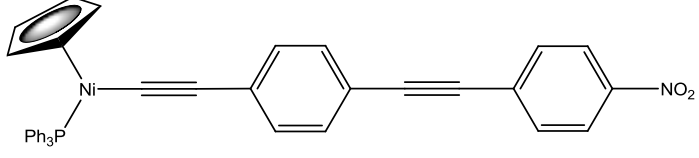
Com o intuito de melhorar os resultados alcançados até à altura, foram desenvolvidos vários complexos bimetálicos com base nas estruturas já estudadas. Assim surgem por exemplo, complexos em que o fragmento ferrocenilo é usado como doador e os carbonilos metálicos são usados como aceitadores.

Surgem então através da publicação por *Garcia et al* os η^5 -monociclopentadienilos metálicos. Complexos de ferro, ruténio têm sido estudados, com cromóforos baseados em unidades de benzeno ou tiofeno coordenados ao centro metálico por funções nitrilo ou acetileno.

Estes compostos possuem uma estrutura pseudo-octaédrica, onde os cromóforos coordenados se encontram no plano do centro metálico melhorando a interacção electrónica entre os mesmos. Assim, os fragmentos metálicos demonstraram ser melhores grupos doadores que os tradicionais doadores orgânicos. Os estudos realizados nestes compostos visaram estudar o efeito provocado nas propriedades de NLO de diferentes cromóforos e

centros metálicos.^{2,8,910-14} Quanto aos centros metálicos os complexos de ferro e rutênio apresentam tipicamente melhores valores de β . Quanto aos cromóforos, a substituição, por exemplo, de anéis de benzeno por anéis de tiofeno revelou um aumento da deslocalização electrónica indicativa de possível aumento da resposta de NLO dos complexos. Também a substituição da função nitrilo pela função acetileno como grupo coordenante ao centro metálico, mostrou uma maior efectividade na resposta óptica não linear. Estas conclusões encontram-se suportadas pelos dados apresentados na tabela 1.

Tabela 1-Valores de β de alguns complexos organometálicos seleccionados.

Complexos	β (x 10-30 esu)	λ_{exp} (nm)	Ref.
	(n=1) 455 (n=2) 710 (n=3) 910	1064	15
	(n=1) 1150 (n=2) 1160	1064	16
	(n=1) 468 (n=2) 560	1064	10
	445	1064	2
	326	1064	2

Os esforços realizados no sentido de desenvolver o campo da NLO têm sido essencialmente centrados na síntese de complexos com elevadas propriedades de NLO, no entanto o uso destas propriedades no âmbito da comutação molecular têm atraído bastante

interesse. Isto torna possível uma comutação nas propriedades SONLO entre duas formas, uma forma *on* e uma forma *off*, pois as duas formas terão uma grande diferença de magnitude de β . A capacidade de comutar entre as formas de modo reversível através de um estímulo externo dá uma nova utilidade a estas moléculas. Até a data poucos estudos têm sido apresentados no sentido de encontrar moléculas organometálicas com aplicações em SONLO^{17,18}.

As primeiras propriedades de comutação das propriedades ópticas não lineares em complexos foram reportadas em 1992 nm derivado de ruténio tris-bipiridina incorporado num filme de Langmuir-Blodgett (Figura 2), cuja resposta de SHG ao ser irradiado com um laser de 590 nm foi reduzido 30% depois de ser irradiado por uma fonte de luz de 378 nm. As propriedades de comutação devem-se a transferência electrónica que ocorrer do metal para o ligando e a sua diferença no estado fundamental para o estado excitado.⁵

Dois dos tipos de estímulos mais estudados para comutar as propriedades de NLO têm sido o estímulo redox e o estímulo prótico (variação de pH).

Em 1999, o primeiro complexo metálico a ser publicado como comutador redox foram derivados de pentaaminaruténio (Figura 2) onde da forma Ru^I para a forma Ru^{III} o valor de β apresenta uma diminuição num factor de 1000.

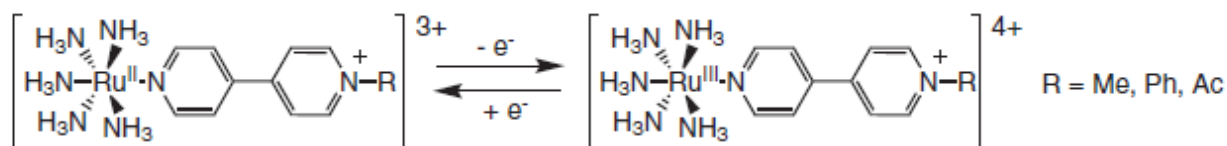


Figura 2- Complexos de Ruténio amina utilizados como comutadores redox, utilizando 1:1 solução aquosa 30% H_2O_2 /2M HCl e 62% hidrato de hidrazina.

Foram reportados na literatura também vários derivados de ferroceno como comutadores moleculares, como por exemplo, vários mono e bimetalicos (ferro-molibdénio), utilizando o mecanismo redox. Demonstraram resultados significativos de variação de sinal emitido após o processo de oxidação (figura 3).

Foram também estudados complexos contendo um ou vários fragmentos de $[FeCp^*(Dppe)]$. No entanto, as variações de sinal obtidas com diferentes estados de oxidação do ferro não foram significativas (figura 4). Para os complexos bimetalicos, o processo de comutação foi particularmente significativo no complexo bimetalico 4-substituído, que mostrou ter o dobro do valor de β para o estado de oxidação de valência mista Fe^{II}/Fe^{III} , em relação aos estados de oxidação Fe^{II}/Fe^{II} ou Fe^{III}/Fe^{III} . Para os complexos monometálicos de ferro (figura 4), os complexos oxidados revelaram menores

valores de β . O composto que apresentou uma diferença mais significativa foi o composto contendo o 4-nitrofeniletinil para o qual β_0 do complexo de Fe^{II} foi 93×10^{-30} e para o complexo oxidado o valor diminuiu para $< 1 \times 10^{-30}$ esu⁵

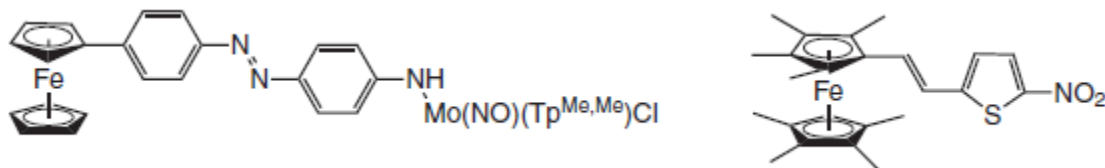


Figura 3- Derivados de Ferroceno utilizados como comutadores moleculares.⁵

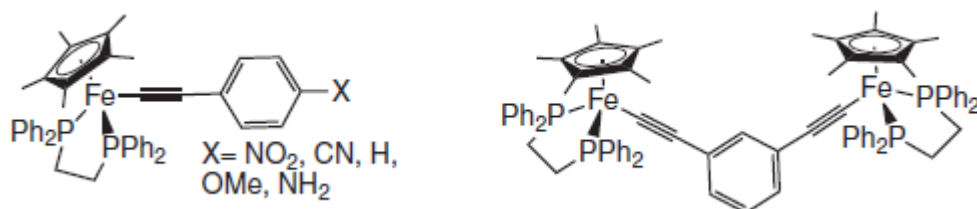


Figura 4- Complexos contendo o fragmento $[\text{FeCp}^*(\text{Dppe})]$ utilizados como comutadores moleculares.⁵

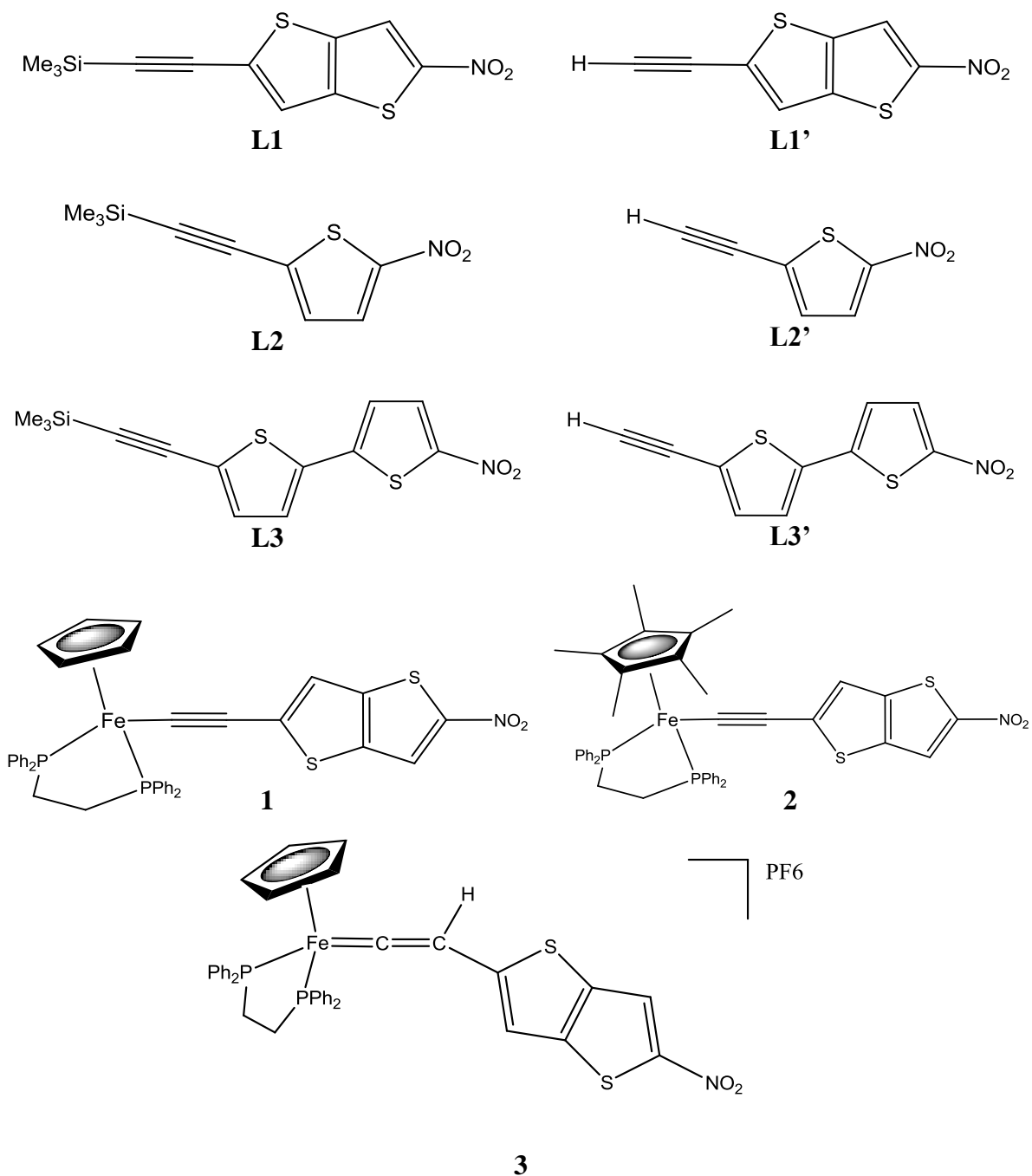
A comutação prótica das propriedades de óptica não-linear de segunda e terceira ordem foram analisadas e reportadas na literatura em complexos de ruténio contendo cromóforos coordenados ao centro metálico por funções acetileno.⁵ Nestes complexos, é possível a interconversão reversível entre as formas acetilénica e vinilidénica através da variação de pH do meio por adição alternada de um ácido ou de uma base. Os complexos que apresentaram as maiores diferenças de valores da hiperpolarizabilidade quadrática foram o aumento do valor de β por um factor de 5 do complexo $\text{trans}[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-(E)-CH=CHC}_6\text{H}_4\text{-4-NO}_2)\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{PF}_6$ para o $\text{trans}[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-4-(E)-CH=CHC}_6\text{H}_4\text{-4-NO}_2)\text{Cl}(\text{dppe})_2]$.

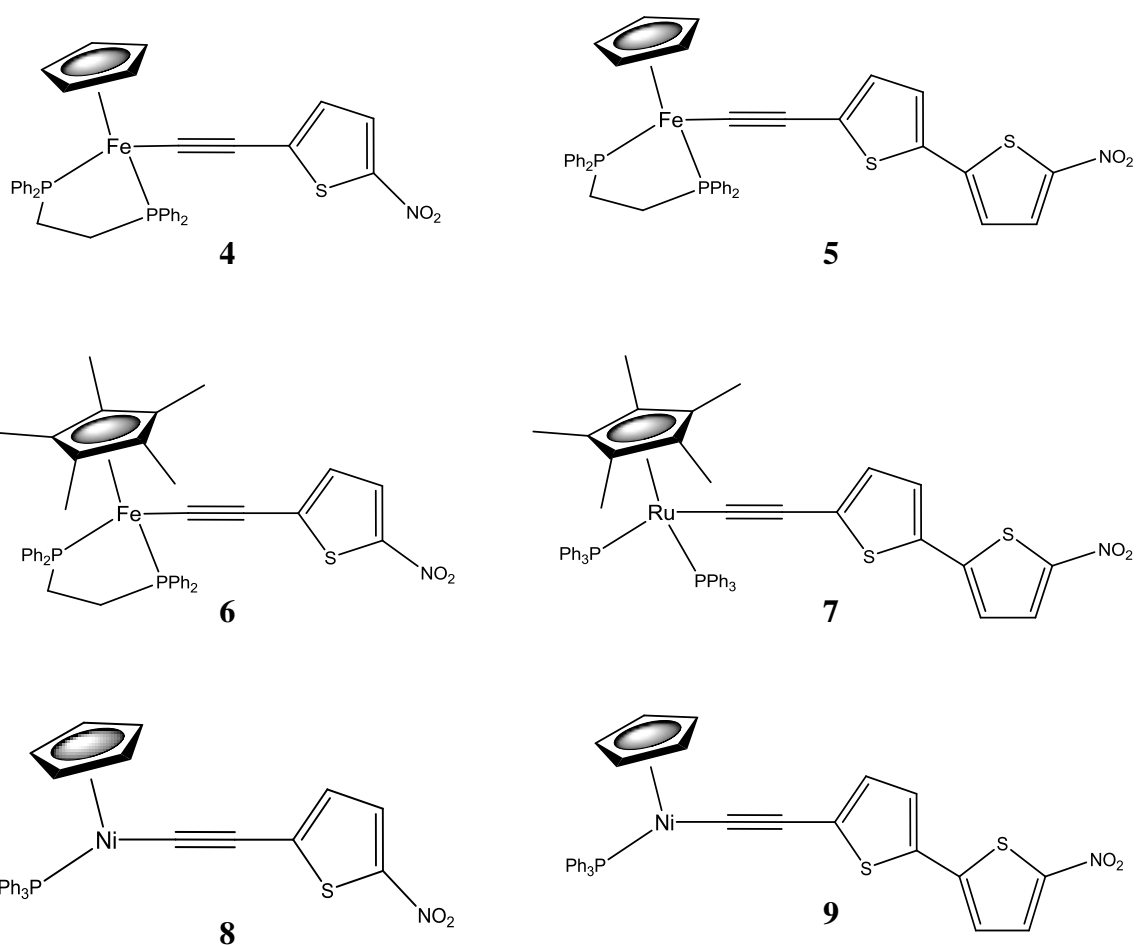
Com o objectivo de continuar os estudos nestes sistemas e encontrar novos complexos organometálicos com potenciais aplicações em NLO, e possivelmente a sua aplicação como comutadores moleculares, foram sintetizados vários complexos de $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Ru}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$. Foram escolhidos como estrutura base para os cromóforos, derivados de tiofeno com um ou dois anéis e tieno[3,2-b]tiofeno funcionalizados com um grupo acetado. As hiperpolarizabilidades quadráticas de alguns dos compostos sintetizados foram determinadas por HRS e foi efectuado um estudo preliminar num conjunto de complexos das suas potenciais aplicações como comutadores moleculares.

2. Discussão

2 Discussão

No decurso deste trabalho foi realizada com sucesso a síntese dos seguintes ligandos e complexos:





2.1 Metodologia geral da síntese dos ligandos

Os ligandos sintetizados no decorrer do trabalho seguiram uma estratégia similar de funcionalização, sendo o objectivo a inserção de um grupo nitro, seguida de uma halogenação e, por fim, a substituição do halogéneo por um grupo acetileno através de uma reacção de acoplamento de Sonogashira. No caso dos ligandos **L2** e **L2'** apenas foi necessário proceder à reacção de acoplamento de Sonogashira visto o derivado halogenado estar disponível comercialmente.

A caracterização dos compostos intermediários foi realizada por espectroscopia de ^1H -RMN e a caracterização dos ligandos acetilénicos finais foi realizada também por espectroscopia de UV-Vis e por voltametria cíclica. A caracterização realizada por FTIR foi

apenas realizada para os ligandos e para alguns dos complexos.

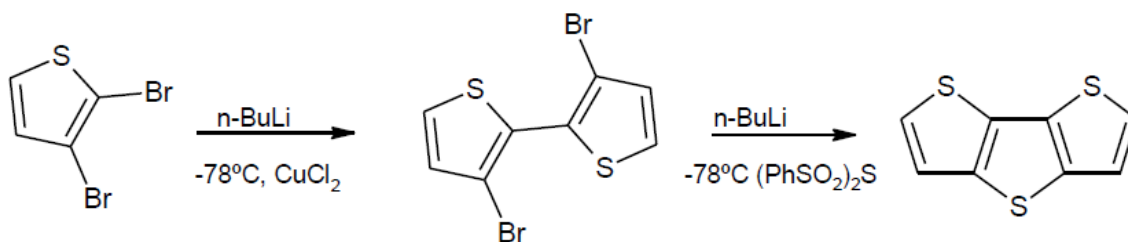
2.2 Ditienotiofenos

No âmbito do desenvolvimento de novos complexos organometálicos com derivados de ditienotiofeno, foi levada a cabo uma actualização bibliográfica de modo a construir uma base teórica para o plano de trabalhos. Neste processo, partindo do princípio que a bibliografia sobre este assunto até ao ano de 2005 foi razoavelmente abrangida no artigo de revisão de Ozturk *et al*¹⁹, o esforço efectuado foi dirigido maioritariamente na pesquisa de publicações posteriores a 2005.

Focando a pesquisa no ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno, foram encontradas várias publicações com interesse, como por exemplo Matzger *et al*²⁰ e Hellberg *et al*²¹, que publicaram melhorias significativas aos métodos até então existentes. Contudo, foi também necessária a revisão de referências bibliográficas anteriores a 2005 de modo a melhor entender as vias sintéticas dos ditienotiofenos, com o intuito de resolver os problemas encontrados na obtenção destes compostos.

2.2.1 Síntese do ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno

Com o objectivo de sintetizar o ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno, foi inicialmente seguido o método de Hellberg²¹ (método A) (Esquema 1).



Esquema 1- Método de Hellberg²¹ para a síntese do ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno.

A síntese do intermediário neste método, 3,3'-dibromo-2,2'-bitiofeno, provou-se

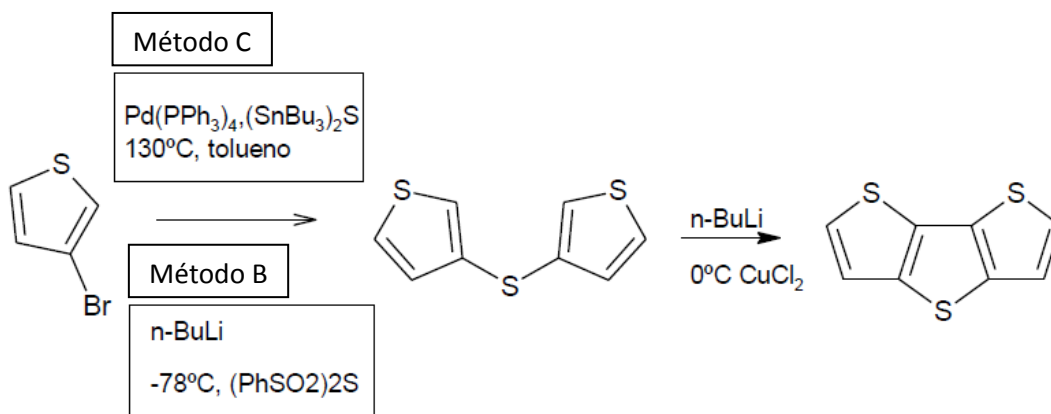
reprodutível e com um bom rendimento, sendo a identificação do produto feita com recurso a espectroscopia de ^1H RMN, com resultados consistentes com a literatura²². No entanto, a obtenção do ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno no passo seguinte não foi bem sucedida, tendo-se obtido 2,2'-bitiofeno (identificado por ^1H RMN). Este resultado sugere que, apesar de ocorrer a reacção do *n*-BuLi com o 3,3'-dibromo-2,2'-bitiofeno, o acoplamento intramolecular com a inserção do enxofre não é bem sucedido. Fizeram-se várias tentativas de síntese com ligeiras modificações do método, incluindo outros reagentes sulfurados como $(\text{SnBu}_3)_2\text{S}$ ou enxofre, mas sem sucesso, obtendo-se o mesmo resultado.

Alternativamente, os métodos descritos por *Matzger et al*²⁰ (método B) e *Janssen et al*²³ (método C) (Esquema 2) têm como precursor o sulfureto de 3,3'-ditienilo. Ambos os métodos foram testados como descrito na literatura. O método C utiliza o 2-trimetilsilil-4-bromotiofeno. No entanto, dado que para a síntese do produto pretendido neste trabalho não era necessário que a posição 2 estivesse protegida, o método foi adaptado para utilizar o 3-bromotiofeno.

Apenas o método C resultou no produto esperado. No entanto, os sais de butil-estanho formados, como produto secundário da reacção, mostraram-se difíceis de remover, tornando o processo moroso e reduzindo o rendimento da reacção.

O sulfureto de 3,3'-ditienilo foi obtido com uma quantidade mínima de impurezas e usado sem purificações adicionais no seguinte passo da reacção.

A obtenção do ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno a partir do sulfureto de 3,3'-ditienilo implica somente o acoplamento intramolecular. Todavia foi obtido apenas produto de partida. O processo de síntese do intermediário foi repetido sendo então purificado antes da sua utilização no passo seguinte da reacção. No entanto, o resultado foi similar ao obtido anteriormente.



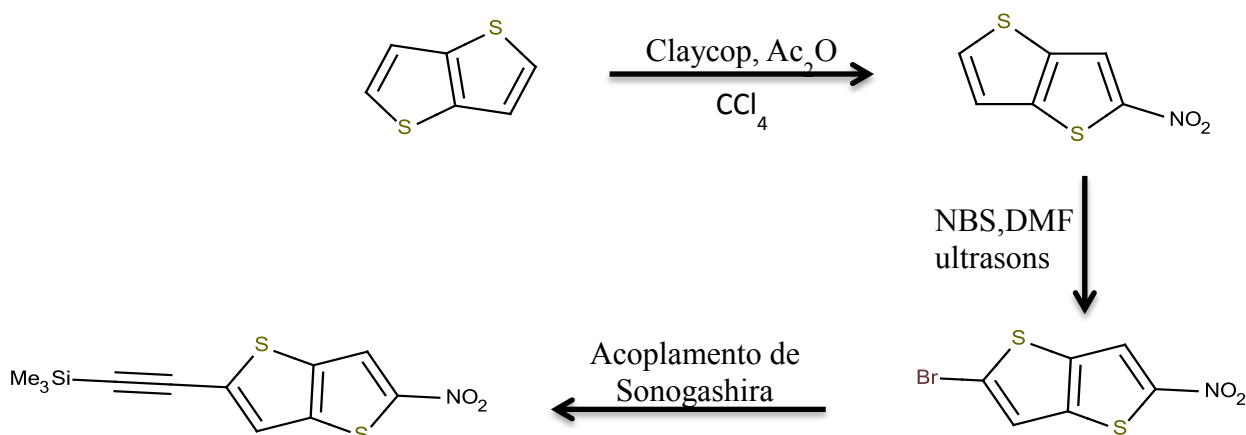
Esquema 2- Síntese do ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno através dos métodos B e C .

Após uma pesquisa mais aprofundada na literatura²⁴ foram efectuadas algumas alterações ao método de Hellberg referido acima (método A). Assim, com o 3,3'-dibromo-2,2'-bitiofeno como produto de partida, procedeu-se à respectiva litiação e subsequente remoção do bromobutano formado, seguida da adição do reagente sulfurado (Método D). A reacção teve como produto o ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno, ainda que como produto minoritário em relação ao 2,2'-bitiofeno. Tratando-se apenas de alguns miligramas não foi tentado qualquer processo de purificação.

Dado que os rendimentos obtidos nos vários métodos aplicados na síntese deste composto serem muito baixos, aliado ao facto de que a sua utilização implicaria mais algumas reacções de modo a que se procedesse à sua funcionalização (nitração, halogenação, acoplamento de Sonogashira), optou-se por prosseguir o trabalho usando o tieno[3,2-b]tiofeno como esqueleto molecular.

2.3 Tienotiofenos

Devido aos baixos rendimentos obtidos na síntese do ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno, procurou-se usar, em alternativa, o tieno[3,2-b]tiofeno como esqueleto do sistema electrónico conjugado π . O Esquema 3 mostra a sequência de reacções efectuadas.



Esquema 3- Esquema de síntese do 2-trietilsililetinil-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno.

2.3.1 Síntese do 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno(I1)

O processo de funcionalização foi iniciado pela mononitração do tieno[3,2-b]tiofeno. Atendendo a que na literatura não foi possível encontrar referências a esta síntese, foi aplicado o método descrito por *Barbara Gigante et al*²⁵ para a mononitração em compostos aromáticos, utilizado anteriormente com sucesso no nosso grupo na funcionalização de tiofenos. O processo de nitração utilizando a claycop é um processo de nitração suave que permite obter uma nitração mais selectiva em relação ao método de nitração recorrendo ao ácido nítrico. Dada a elevada reactividade do tieno[3,2-b]tiofeno, a reacção completou-se em apenas 15 min, a baixa temperatura. Após purificação, obteve-se um rendimento de 90%. O espectro de ¹H-RMN mostrou a presença dos dubletos característicos dos protões H3 (7,79 ppm) e H4 (7,32 ppm) e o singlete do protão H7 (8,22 ppm).

2.3.2 Síntese do 2-bromo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno (I2)

Método A:

No passo seguinte procedeu-se à bromação do 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno com recurso à NBS (*n*-bromo-succinimida) seguindo o procedimento geral descrito na literatura³, obtendo-se 2-bromo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno desejado com um rendimento de 30%.

O mecanismo envolvido na bromação selectiva através da utilização da NBS não está completamente esclarecido. Uma das propostas de mecanismos passa pelo mecanismo radicalar que leva a quebra homolítica da ligação N-Br na NBS formando o radical Br[·]. Este, por sua vez, reagirá com um dos electrões π do anel aromático, formando um novo radical. A desprotonação subsequente através da reacção com um dos outros radicais Br[·] em solução originará o produto pretendido.. Em alternativa, existe a possibilidade dos radicais Br[·] formarem Br₂ e se siga uma reacção de substituição electrofílica aromática (SEA)³.

Em qualquer uma destas hipóteses, o grupo NO₂ funciona como desactivador do sistema aromático tornando necessárias condições experimentais mais agressivas com risco de se promover uma polibromação indesejável.

Método B:

Tentou-se melhorar o rendimento da reacção utilizando o método descrito por *Arsenyan et al*²⁶ para a bromação de tiofenos. Assim, o 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno foi dissolvido numa pequena quantidade de DMF, utilizando o NBS como agente bromante. Após 3 horas no banho de ultra-sons à temperatura ambiente, foi obtido o produto com um rendimento de 84%. O 2-bromo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno foi identificado por espectroscopia de ¹H-RMN que mostrou a presença de dois singletos relativos aos protões H4 (7,32 ppm) e o singlete do protão H7 (8,11 ppm).

2.3.3 Síntese do 2-iodo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno (I3)

Ao mesmo tempo que se procurava melhorar o rendimento do processo de bromação, optou-se por iodar o 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno em vez de se proceder à sua bromação (Esquema 4). Para tal, recorreu-se à NIS (*n*-iodo-succinimida) na presença de ácido trifluoroacético como catalisador, em acetonitrilo, de acordo com o procedimento descrito na literatura²⁷. No entanto, como o 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno revelou apresentar uma baixa solubilidade em acetonitrilo, procedeu-se à sua substituição por outro solvente aprótico polar, neste caso a dimetilformamida. Após algumas horas a refluxo, foi obtido o produto pretendido com um rendimento de 33%. A melhoria de rendimento não foi significativa (em relação ao método A para a bromação) mesmo com o aumento do tempo reaccional, devido provavelmente ao efeito desactivante do anel provocada pelo grupo nitro, o que dificulta a halogenação.



Esquema 4-Reacção de síntese de 2-iodo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno.

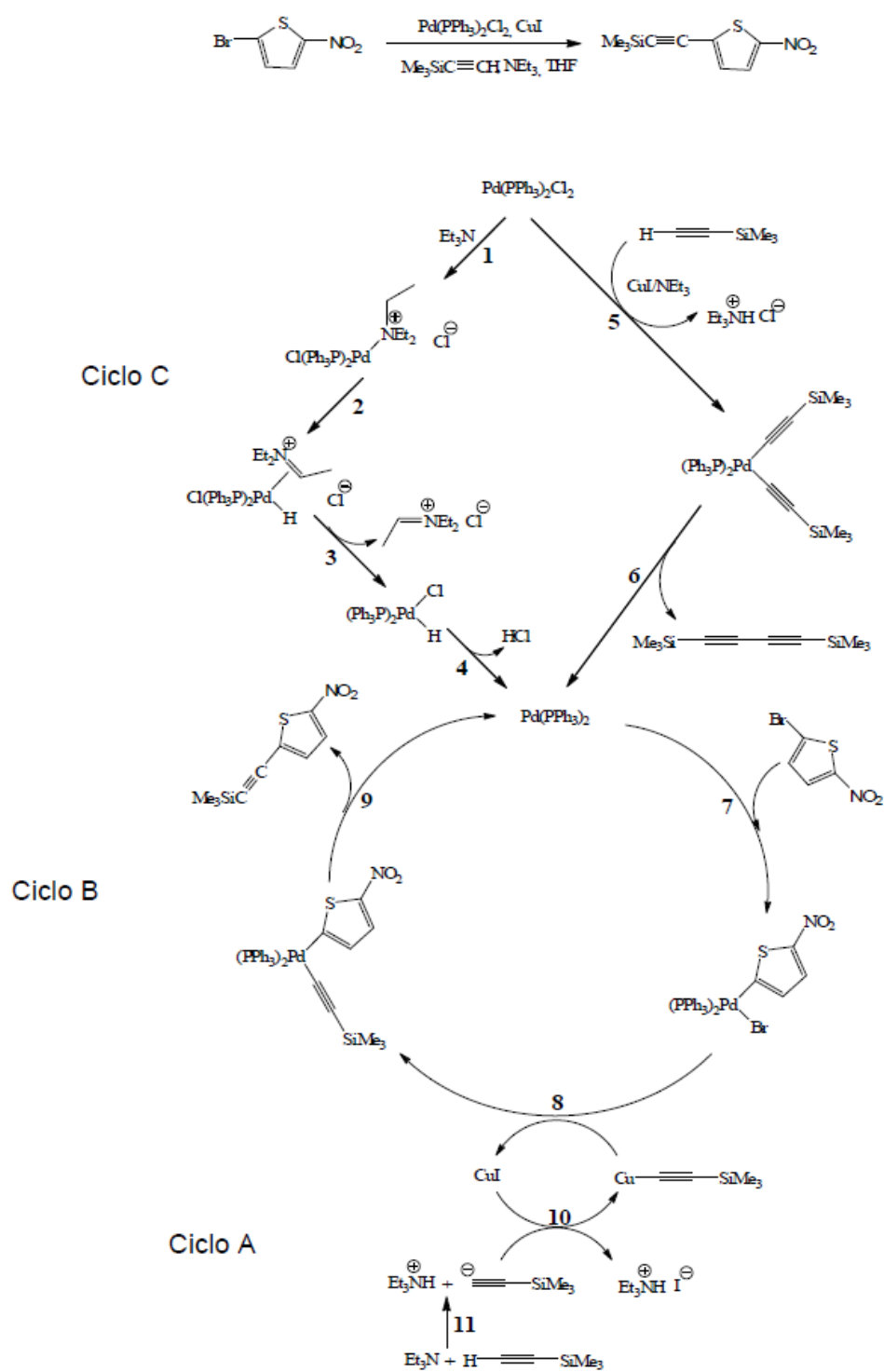
Dada a melhoria de rendimento encontrada através do método B utilizado na bromação, o intermediário utilizado no prosseguimento do processo de síntese foi o **I2**.

2.3.4 Síntese do trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etil)ilano (L1)

Por fim, foi efectuado um acoplamento de Sonogashira, na presença de um catalisador de paládio em atmosfera inerte. Seguiu-se o método geral para a inserção de um grupo acetilénico em derivados de tiofenos descrito na literatura.^{3,28,29}. O ligando foi obtido com um rendimento de 55% e identificado por espectroscopia de ¹H-RMN revelando a

presença de dois singletos relativos aos prótons H4 (7,37 ppm), o singlete do próton H7 (8,12 ppm) e o singlete característico dos prótons do grupo trimetilsililo (0,28). Verificou-se ainda, por FTIR, a presença da frequência característica do modo vibracional $C\equiv C$ (2137 cm^{-1}).

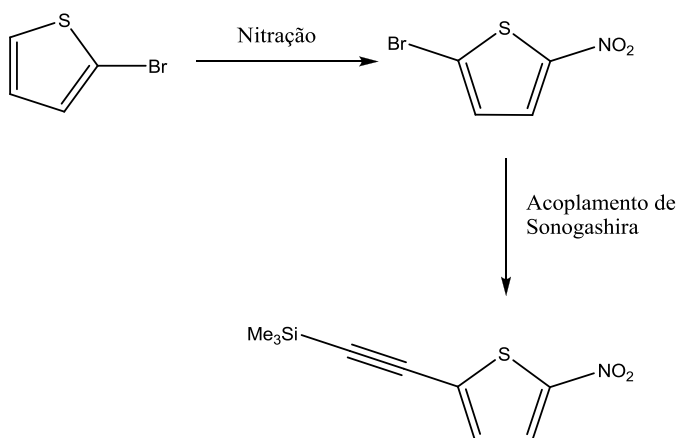
A reacção de acoplamento de Sonogashira envolve a reacção de um grupo alcino terminal, neste caso o trimetilsililacetileno, com um arilo halogenado, na presença de um catalisador de paládio e um co-catalizador de cobre. O ciclo catalítico (Esquema 5) é iniciado pela desprotonação do alcino terminal na presença da Et_3N , dando origem à redução do $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. O alcino desprotonado reage com o catalisador de cobre (CuI) formando uma nova espécie que, por sua vez, sofre uma reacção de transmetalacção com a formação de um novo complexo de Pd(II) , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$. Esta nova espécie de Pd sofre, por sua vez, uma eliminação redutiva dando origem a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ que é a espécie de Pd(0) que se pensa ser a espécie catalítica activa. O $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ reage com o arilo halogenado através de uma reacção de adição oxidativa formando uma nova espécie que, na presença de $\text{Cu-C}\equiv\text{CSiMe}_3$, origina a formação de um novo complexo de paládio por transmetalacção (passo 8, no Esquema) Posteriormente, uma eliminação redutiva origina a formação do produto final e, simultaneamente, regenera a forma activa do catalisador de Pd(0) .



Esquema 5- Representação do ciclo catalítico do acoplamento de Sonogashira para o **L2**.³

2.3.5 Síntese de 2-nitro-5-trimetilsililetinil-tiofeno (**L2**) e 5-nitro-5'-trimetilsililetinil-2,2'-bitiofeno (**L3**)

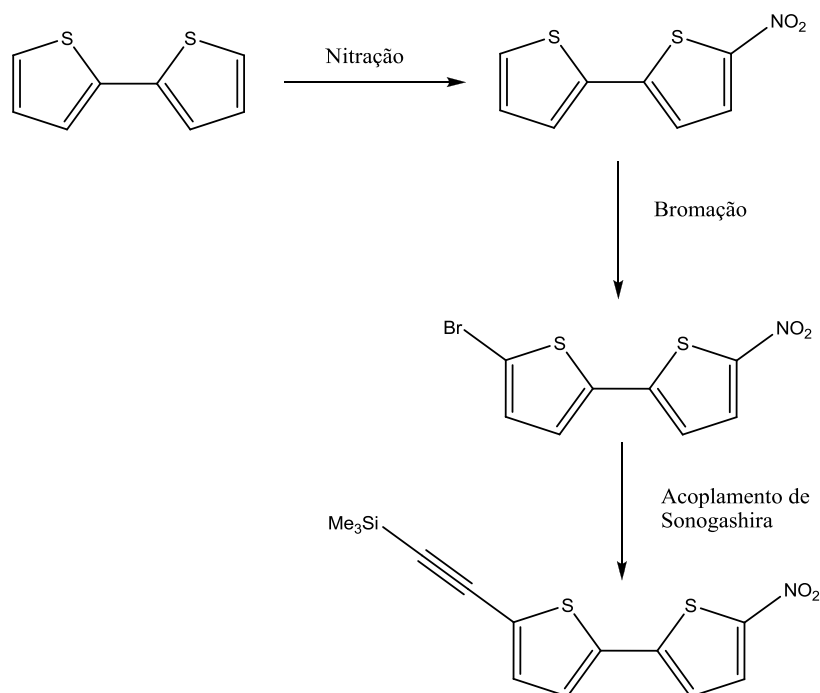
As sínteses dos ligandos **L2** e **L3** foram realizadas segundo os procedimentos descritos na literatura³ através da sequência de passos indicados no Esquema 6 e Esquema 7.



Esquema 6- Esquema de síntese do 2-nitro-5-trimetilsililetinil-tiofeno.

O 2-bromo-5-nitrotiofeno (**I4**) foi obtido a partir do 2-bromotiofeno seguindo o método descrito para a síntese de 2-bromo-2'-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno **I2**, referido acima. O produto foi obtido com um rendimento de 70%. Foi caracterizado por espectroscopia ¹H-RMN apresentando os dupletos característicos dos prótons H4 (7,10 ppm) e H5 (7,70 ppm).

O 2-nitro-5-trimetilsililetinil-tiofeno (**L2**) foi obtido a partir do **I4** seguindo o método descrito para a síntese de **L1**. O produto foi obtido com um rendimento de 85%. Foi caracterizado por espectroscopia de ¹H-RMN apresentando os dois dupletos característicos dos prótons H4 (7,11 ppm) e H5 (7,78 ppm) e o singlete característico dos prótons do grupo trimetilsililo (0,28). Verificou-se ainda, por FTIR, a presença da frequência característica do modo vibracional C≡C (2101 cm⁻¹).



Esquema 7- Esquema de síntese do 5-nitro-5'-trimetilsililetinil-2,2'-bitiofeno.

O 5'-bromo-2,2'-bitiofeno (**I5**) foi obtido a partir do 2,2'-bitiofeno, seguindo o método descrito para a síntese de **I1**. O produto foi obtido com um rendimento de 40%. Foi caracterizado por espectroscopia de ^1H -RMN apresentando os sinais característicos dos prótons H9 (7,86 ppm), H8 (7,09 ppm), H5 (7,36 ppm), H4 (7,41 ppm) e H3 (7,12 ppm).

O 5-bromo-5'-nitro-2,2'-bitiofeno (**I6**) foi obtido com um rendimento de 70% a partir de **I5**, seguindo o método reportado na literatura³ com recurso a NBS (n-bromo-succinimida), em DMF a refluxo. O produto foi identificado por espectroscopia de ^1H RMN apresentando os dubletos característicos H9 (7,83 ppm), H8 (7,03 ppm), H5 (7,06 ppm) e H4 (7,11).

O 5-nitro-5'-trimetilsililetinil-2,2'-bitiofeno (**L3**) foi obtido a partir do **I6**,

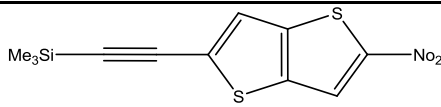
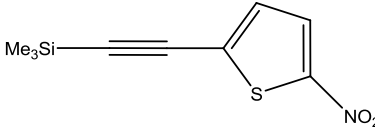
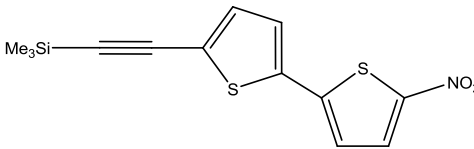
seguindo o método descrito para a síntese de **L1**. O produto foi obtido com um rendimento de 65%. Foi caracterizado por espectroscopia de ^1H -RMN apresentando os dupletos característicos dos prótons H9 (7,85 ppm), H8 (7,08 ppm), H5 (7,20 ppm) e H4 (7,18 ppm), e o singlete característico dos prótons do grupo trimetilsililo (0,27). Verificou-se ainda, por FTIR, a presença da frequência característica do modo vibracional $\text{C}\equiv\text{C}$ (2096 cm^{-1}).

2.4 Caracterização dos ligandos acetilénicos

Os ligandos foram caracterizados por espectroscopia de ^1H -RMN, FTIR e espectrofotometria de Uv-vis.

A tabela 1 apresenta os dados de ^1H -RMN dos ligandos estudados. A atribuição efectuada segue a numeração da figura 1 do capítulo 4.

Tabela 2-Desvios químicos de ^1H -RMN (CDCl_3) para os ligandos sintetizados

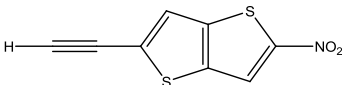
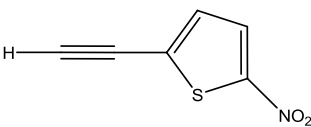
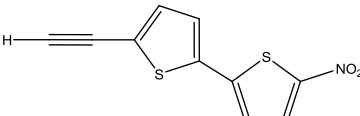
Ligando	(δ/ppm)						
	CH ₃	H4	H5	H7	H8	H9	
	L1	0,28	7,37	-	8,12	-	-
	L2	0,28	7,11	7,78	-	-	-
	L3	0,27	7,20	7,18	-	7,08	7,85

Os desvios químicos dos prótons dos ligandos encontram-se nos valores espectáveis, considerando os efeitos indutivos e de ressonância dos substituintes. Sendo o grupo nitro um grupo electro-atractor, vai reduzir a densidade electrónica dos anéis

tiofênicos. Assim, é espectável a desblindagem dos prótons mais próximos do grupo nitro, que no caso do **L1** é o **H7** e para o **L2** e **L3** são o **H5** e o **H9** respectivamente.

A tabela 2 apresenta dados de FTIR seleccionados dos ligandos estudados.

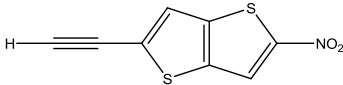
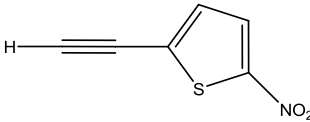
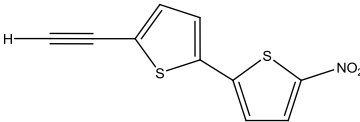
Tabela 3- Dados seleccionados de espectroscopia de infravermelho dos ligandos acetilênicos.

Ligando	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{a}}(\text{NO}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ (cm^{-1})
L1'			
	2136,8(m) ^a	-	1351 ^a (F)
L2'			
	2101 (m)	1528 (F)	1341 (F)
L3'			
	2096 (m)	1511 (F)	1325 (F)

As frequências de estiramento para a ligação $\text{C}\equiv\text{C}$, tal como as frequências de estiramento para o grupo NO_2 , encontram-se dentro dos valores espectáveis para compostos acetilênicos aromáticos. O ligando com um anel (**L2**) apresenta um desvio para frequências menores da frequência de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$, resultante da maior proximidade do grupo electro-aceitador NO_2 .

A Tabela 3 mostra os dados dos espectros electrónicos. As absorptividades molares foram calculadas através da lei de Lambert-Beer no intervalo de concentrações 10^{-3} a 10^{-5} .

Tabela 4-Dados de espectrofotometria de Uv-vis para os ligandos.

Ligando	Uv-Vís. CHCl ₃ (λ /nm($\epsilon \times 10^4 / M^{-1} \text{cm}^{-1}$))
L1'	
	387 (1,2)
L2'	
	346 (0,18)
L3'	
	410 (0,9)

As transições intramoleculares HOMO-LUMO responsáveis pelos máximos de λ (λ_{max}) ocorrem entre os 346 nm e os 410 nm. A energia relativa das transições electrónicas reflecte o efeito provocado pela extensão do sistema aromático nos três ligandos. A diferença de absorptividade molar entre o ligando **L2** e o conjunto dos ligandos **L3** e **L1** é merecedora de nota pois indica que as transições são mais permitidas nestes últimos.

2.5 Complexos Organometálicos

2.5.1 Síntese dos compostos de partida

Os complexos de partida $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^{30}$, $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{I}]^{15}$ e $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]^{31}$ foram obtidos de acordo com os métodos descritos na literatura. Pretendendo-se fragmentos organometálicos com melhor capacidade doadora, foram também sintetizados os complexos análogos de ferro e rutênio contendo 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo, Cp^* . A preparação de $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{Cl}]$ foi realizada segundo Christophe *et al*³². A preparação de $[\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ foi realizada após uma extensa pesquisa bibliográfica, tendo sido utilizados vários métodos de preparação destes complexos. O método A de síntese foi realizado segundo Bruce *et al*³³ (figura 9). A análise por espectroscopia de ^1H -RMN e ^{13}P -RMN revelou a presença do produto desejado. No entanto, o excesso de trifenilfosfina revelou-se bastante difícil de remover, apesar das várias técnicas de purificação utilizadas.

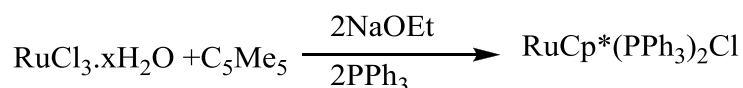
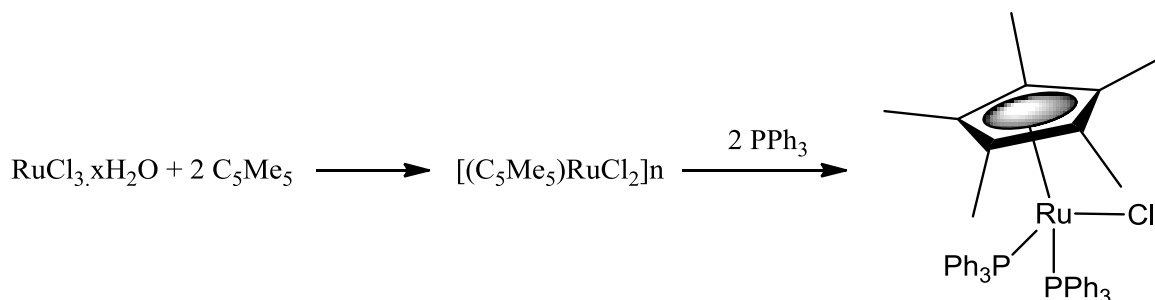


Figura 5 Síntese do $[\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ pelo método A.

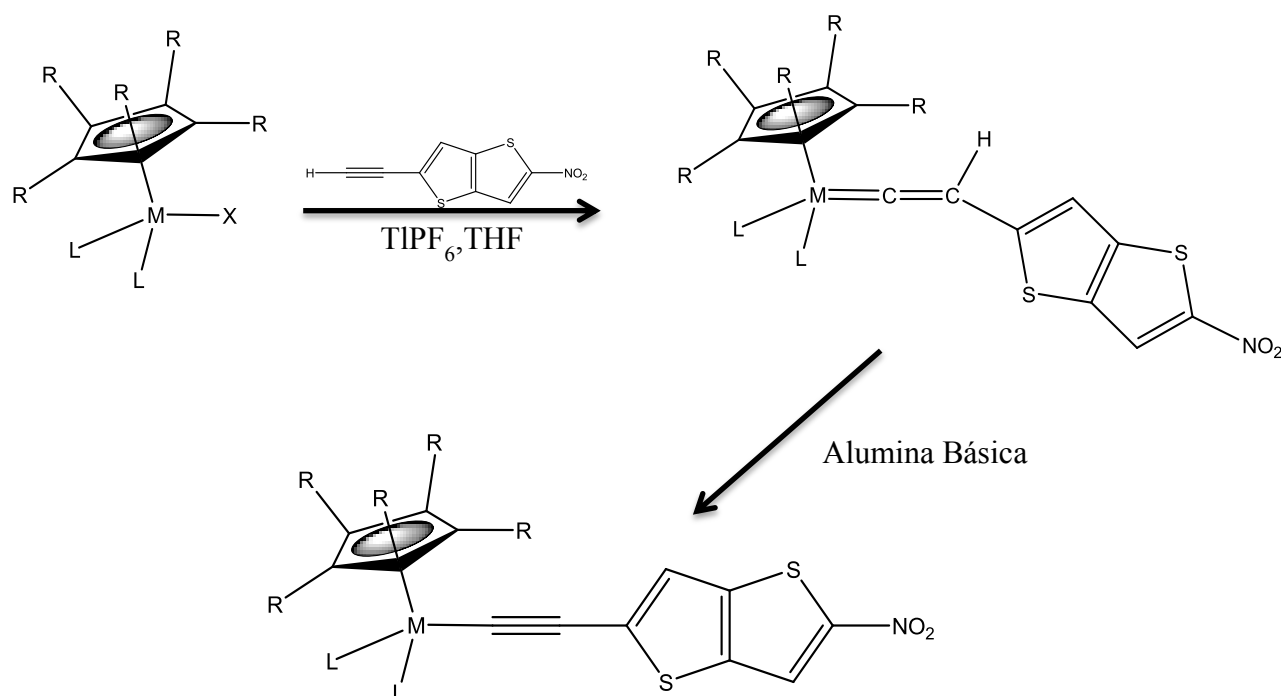
O método B foi realizado em dois passos, segundo o método publicado na literatura^{34,35} (Esquema 8). O primeiro passo consistiu na formação de oligômeros de rutênio (III), o produto foi obtido com um rendimento de 60%, concordante com os dados da literatura. De seguida tratou-se o oligômero com uma quantidade equimolar de trifenilfosfina, tendo-se obtido o produto cristalino com um rendimento de 90%.



Esquema 8- Síntese de $[\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ pelo método B.

2.5.2 Síntese e caracterização dos complexos organometálicos derivados do trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etnil)silano

As reacções dos vários materiais de partida com o trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etnil)silano (Esquema 9) foram realizadas em THF à temperatura ambiente, na presença do agente abstrator de halogéneos TIPF_6 . O intermediário vinilidénico formado foi posteriormente transformado no derivado acetilénico, em meio básico. Inicialmente, de modo a obter o derivado acetilénico, recorreu-se à adição de algumas gotas de DBU, seguindo-se uma purificação em coluna de sílica-gel. No entanto, de modo a melhorar o rendimento e optimizar o processo de purificação, o método foi modificado para não se fazer a adição de uma base, realizando a coluna em alumina. Foram obtidos 2 derivados acetilénicos: $(\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2)$ **1** e $(\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2)$ **2** que foram caracterizados por espectroscopia de RMN (^1H , COSY), UV-vis e Voltametria Cíclica. Foi ainda possível isolar o intermediário vinilidénico $\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CCH}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2[\text{PF}_6]$ **3**.



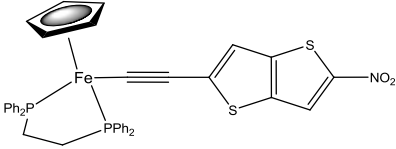
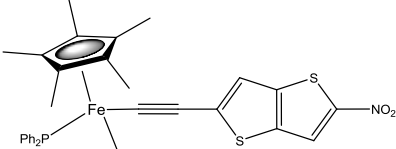
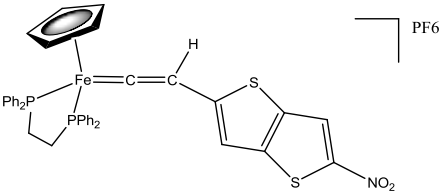
Esquema 9- Esquema geral das sínteses dos complexos da família do trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etnil)silano. $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$; $\text{L-L}:\text{Dppe}, \text{PPh}_3$: $\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2$ (**1**) **1**;
 $\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2$ (**2**); $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2][\text{PF}_6]$ (**3**) (

O complexo **3** não foi completamente caracterizado pois as tentativas de purificação realizadas levam a um aumento do rácio de complexo **1** na mistura.

Tentou-se isolar e caracterizar o complexo $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2]$ mas o mesmo sofre elevado grau de decomposição fotoquímica durante as tentativas de purificação e caracterização.

Os complexos foram caracterizados por ^1H -RMN e ^{31}P -RMN. Na tabela 4 apresentam-se os valores dos desvios químicos dos prótons dos complexos. A numeração é idêntica à dos ligandos livres e encontra-se na figura 1 do capítulo 4.

Tabela 5-Dados de ^1H -RMN e de ^{31}P -RMN (Acetona- d_6) para os complexos **1**, **2** e **3**^a.

Complexo	C_5R_5	H4	H7	Dppe	^{31}P
δ (ppm)					
<p>1</p> 	4,36	6,28 (-1,84)	8,06 (-0,06)	7,33-7,93	93,02
<p>2</p> 	1,43	6,63 (-1,49)	8,12 (0)	7,34-7,81	97,47
<p>3</p> 	5,64	6,51 (-1,61)	8,20 (-0,08)	7,40-7,71	91,14

^aVariação dos valores de ressonância dos prótons em relação ao ligando livre ($\delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{ligando}}$). ^bR: **1,3**:H; **2**:Me

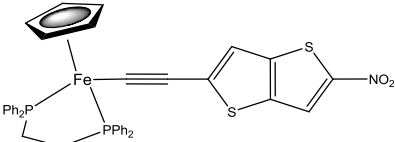
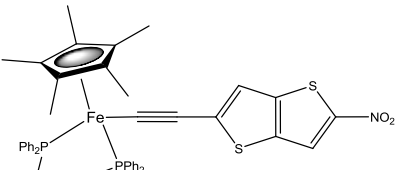
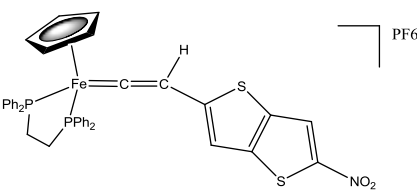
Os complexos apresentam desvios químicos dentro do espectável para os anéis de ciclopentadienilo e pentametilciclopentadienilo de ferro(II).

Os prótons correspondentes aos anéis aromáticos do cromóforo apresentam uma blindagem significativa do próton **H4**, sendo este o próton mais próximo do centro metálico e, conseqüentemente, o mais afectado pelo efeito de retrodoação π . Não existe uma diferença significativa neste fenómeno para os complexos **1** e **2**.

Os sinais apresentados pelos átomos de fosforo referentes à dppe encontram-se na gama de valores habitualmente encontrados para complexos de monociclopentadieno de ferro³⁶. As fosfinas têm um carácter doador levando ao aumento da densidade electrónica do centro metálico. Os valores apresentados são relativamente similares.

Os dados de Uv-vis para os complexos **1**, **2** e **3** encontram-se na tabela 6.

Tabela 6-Dados de Uv-vis dos complexos **1,2** e **3**.

Composto	Uv-Vís. CHCl ₃ (λ/nm(ε x10 ⁴ / M ⁻¹ cm ⁻¹))	Atribuição
<p>1</p> 	<p>592 (2,80)</p> <p>380 (1,4)</p>	<p>MLCT</p> <p>ILCT</p>
<p>2</p> 	<p>693 (0,71)</p> <p>410 (0,42)</p>	<p>MLCT</p> <p>ILCT</p>
<p>3</p> 	<p>-^a</p>	<p>-</p>

^ao complexo **3** sofre transformação na sua forma acetilénica devido ao pH da solução. ^bR: **1,3**:H; **2**:Me

As transições electrónicas presentes nos espectros foram identificadas com recurso à análise dos espectros electrónicos dos produtos de partida e do ligando. Como exemplo, a figura 2 mostra os espectros electrónicos do complexo **1** e ligando **L1**.

Os complexos são caracterizados pela presença de duas bandas, a banda mais intensa é característica da transferência de carga metal-ligando (MLCT) presente neste caso a 592 e 693 nm. A 380 e a 410 nm são atribuíveis as transições intramoleculares do ligando (ILCT).

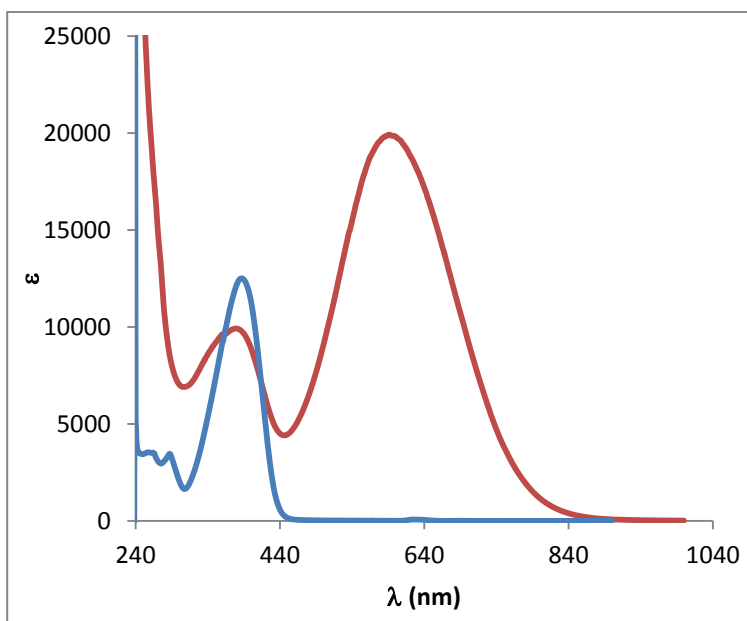
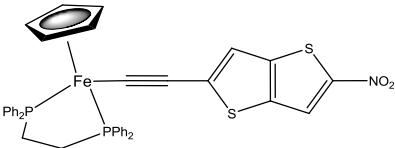
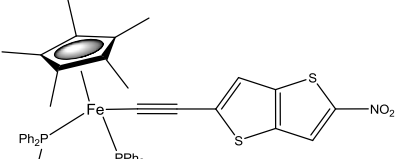


Figura 6-Espectros electrónicos do complexo **1** (vermelho) e ligando **L1'** (azul) em CHCl_3 a $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$.

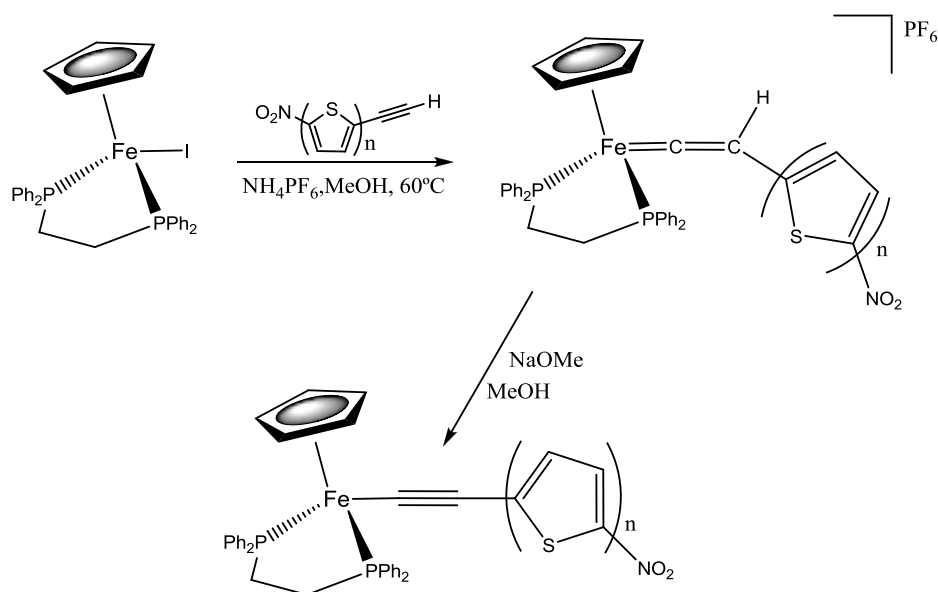
Os estudos solvatocrômicos permitem avaliar a diferença entre o momento dipolar no estado fundamental e estado excitado, $\Delta\mu$, associada à transferência de carga. Os resultados são apresentados na tabela 7. No geral é observado um efeito batocrômico com o aumento da polaridade do solvente, o que pode ser atribuído a uma maior estabilização do estado excitado em solventes com uma maior polaridade.

Tabela 7- Dados solvatocrômicos para os compostos sintetizados.

Composto	CHCl_3	DMF	MeOH	$\Delta\lambda$
1				
	592	606	602	8
2				
	693	677	677	16

2.5.3 Síntese e caracterização dos complexos organometálicos derivados do 2-nitro-5-trimetilsililetinil-tiofeno e do 5-nitro-5'-trimetilsililetinil-2,2'-bitiofeno

As reacções de $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{I}]$ com os ligandos **L2'** e **L3'** foram realizadas em metanol a refluxo, na presença de NH_4PF_6 , com formação *in situ* do intermediário vinilidénico, que foi depois transformado na sua forma acetilénica por adição de NaOMe em MeOH. Não foram isolados os intermediários vinilidénicos. Os compostos foram purificados por coluna em sílica gel, com rendimentos de 60-70%. Através deste método foram obtidos os complexos $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2]$ (**4**) e $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ (**5**) (Esquema 10).



Esquema 10- Esquema geral das sínteses dos complexos $\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2$ (**4**) e $\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2$ (**5**).

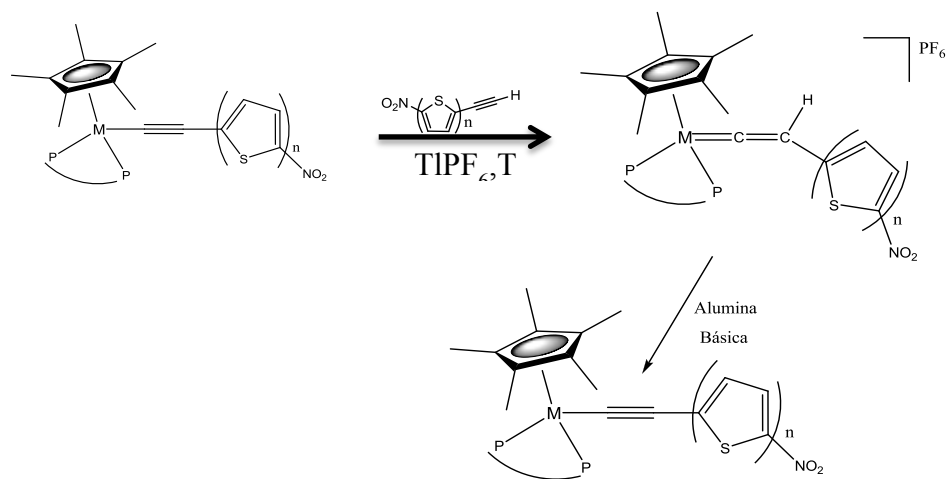
As reacção do produto de partida $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{Cl}]$ com o ligando **L2'** resultou no complexo $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2]$ (**6**) (Esquema 11). Inicialmente usou-se a DBU para obter o derivado acetilénico, seguindo-se uma purificação em coluna de sílica-gel. Obteve-se, por este método, um rendimento de 20%. Por forma a melhorar o rendimento e facilitar o processo de purificação posterior, o método foi modificado fazendo passar o intermediário vinilidénico formado *in situ* por uma coluna em alumina básica. O derivado acetilénico assim formado foi obtido com um rendimento de 60 %.

As reacções dos produtos de partida $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{Cl}]$ com o ligando **L2'** e de $[\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ com o ligando **L3** foram realizadas em THF à temperatura ambiente, na presença de TIPF_6 . Após formação dos intermediários vinilidénicos *in situ*, os mesmos foram posteriormente desprotonados na presença de um meio básico, resultando na formação dos correspondentes derivados acetilénicos.

As reacções do produto de partida $[\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ com os ligandos **L2'** e **L3'** foram realizadas inicialmente através de uma desprotecção *in situ* dos ligandos. Não tendo sido observada a formação dos complexos esperados.

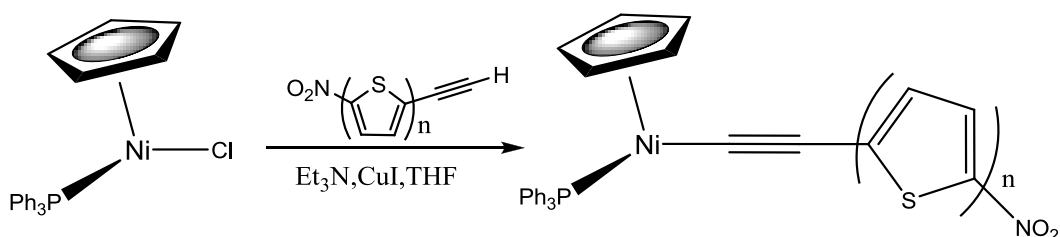
Outro método utilizado foi realizar a mesma síntese mas na presença de hexafluorofosfato de amónio, por forma a isolar o composto na sua forma vinilidénica e posteriormente adicionar uma base para obter o derivado acetilénico. No entanto, não foi possível confirmar a formação do intermediário nem o seu isolamento.

Finalmente, foi utilizado o mesmo método de síntese do complexo $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2]$ (**6**) (para obter o complexo $[\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)_2\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ (**7**)) (Esquema 11). Obteve-se, no entanto, uma quantidade bastante reduzida, permitindo apenas a sua caracterização por espectroscopia de RMN (^1H e ^{31}P).



Esquema 11- Esquema geral das sínteses dos complexos **6** ($\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2$) e **7** ($\text{RuCp}^*(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2$).

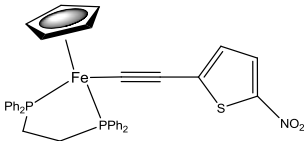
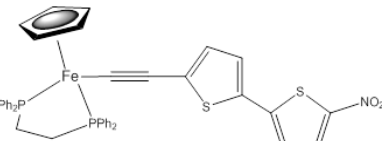
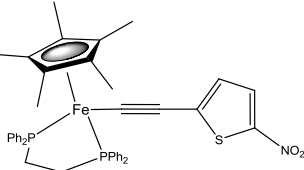
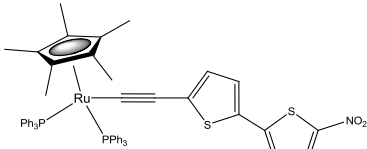
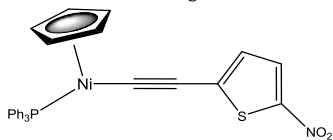
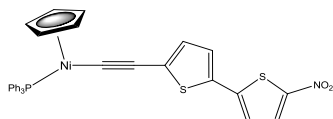
Os complexos ($\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2$) **8** e ($\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2$) **9** foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na literatura.³⁷ A coordenação dos ligandos **L2'** e **L3'** foi realizada com recurso a um processo de transmetalização na presença de CuI (Esquema 12). Estas sínteses foram realizadas com o intuito de completar o processo de caracterização, nomeadamente por voltametria cíclica, não descrito na literatura.



Esquema 12- Esquema geral das sínteses dos complexos **8** ($\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2$) e **9** ($\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2$).

Os complexos foram caracterizados por ^1H -RMN e ^{31}P -RMN. Na tabela 7 apresentam-se os valores dos desvios químicos dos prótons dos complexos. A numeração é idêntica à dos ligandos livres e encontra-se na Figura 1 do Capítulo 4

Tabela 8. Dados de ^1H -RMN e ^{31}P -RMN (CDCl_3) para os complexos 4-9.

Complexo	C ₅ R ₅	H4	H5	H8	H9	³¹ P	
δ (ppm)							
4 ^a		4,39	5,92	7,61	-	-	103,93
		(-1,5)	(-0,39)				
5		4,29	6,00	6,99	6,75	7,76	93,03
		(-1,24)	(-0,22)	(-0,34)	(-0,09)		
6 ^a		1,44	6,25	7,78	-	-	97,2
		(-1,17)	(-0,22)				
7		1,19	^c	6,96	6,70	7,29	51,7
				(-0,25)	(-0,39)	(-0,56)	
8		5,25	6,18	7,54	-	-	41,65
		(-0,93)	(-0,24)				
9		5,26	6,27	6,94	6,80	7,74	41,14
		(-0,91)	(-0,26)	(-0,28)	(-0,11)		

^aDesvios químicos em acetona. ^bVariação dos valores de ressonância dos prótons em relação ao ligando livre ($\delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{ligando}}$). R=H, Me. ^c-Valor não foi identificado por se encontrar entre os sinais das fosfinas.

Os dados referentes aos complexos **8** e **9** são aqui apresentados como termo comparativo em relação aos complexos **4**, **5**, **6** e **7**.

Os complexos apresentam desvios químicos dentro do espectável para os anéis de ciclopentadienilo de ferro (II), bem como no caso dos desvios químicos relativos ao pentametilciclopentadienilo de Fe(II) e Ni (II)³⁸.

Os prótons correspondentes aos anéis de tiofeno apresentam uma blindagem significativa próton **H4**, sendo este o próton mais próximo ao centro metálico e, conseqüentemente, o mais afectado pelo efeito de retrodoação π . Este efeito é mais significativo nos complexos **4** e **5**, sendo que a diferença para o complexo **5** é explicável pela maior distância do grupo NO₂ ao centro metálico. Este efeito traduz-se de igual modo nos complexos **8** e **9**.

Os sinais apresentados pelos átomos de fósforo referentes à dppe (complexos **4-6**) encontram-se na gama de valores habitualmente encontrados para complexos de Fe(II). O desvio químico apresentado para a trifenilfosfina referente ao complexo **7** bem como nos complexos **8** e **9**, são consistentes com os valores encontrados para compostos análogos³⁸.

As fosfinas contribuem para a densidade electrónica do centro metálico. Os valores apresentados são relativamente semelhantes, concluindo-se que a densidade electrónica das fosfinas é pouco sensível à presença de diferentes cromóforos.

Durante o processo de caracterização do complexo **6** ([FeCp*(dppe)CC(C₄H₂S)NO₂]) foi aparente a sensibilidade do mesmo aos diferentes solventes deuterados. Por exemplo, a análise dos espectros de ¹H-RMN e ³¹P-RMN em CDCl₃ revelou um comportamento característico da possível existência de um complexo paramagnético. A análise do complexo em acetona-*d*6 revelou o comportamento espectável para um composto diamagnético (figura 1). Concluiu-se que a variação do solvente permitia alterar a forma do complexo de modo reversível.

O complexo em CDCl₃ apresenta uma cor diferente indicativa de uma absorção a um $\lambda_{\text{máx}}$ bastante diferente, atendendo ao modelo de 2 níveis (TLM) a diferença aparente de $\lambda_{\text{máx}}$ observado no complexo em diferentes solventes deuterados e as suas possíveis aplicações em NLO considerou-se interessante isolar esta forma do complexo.

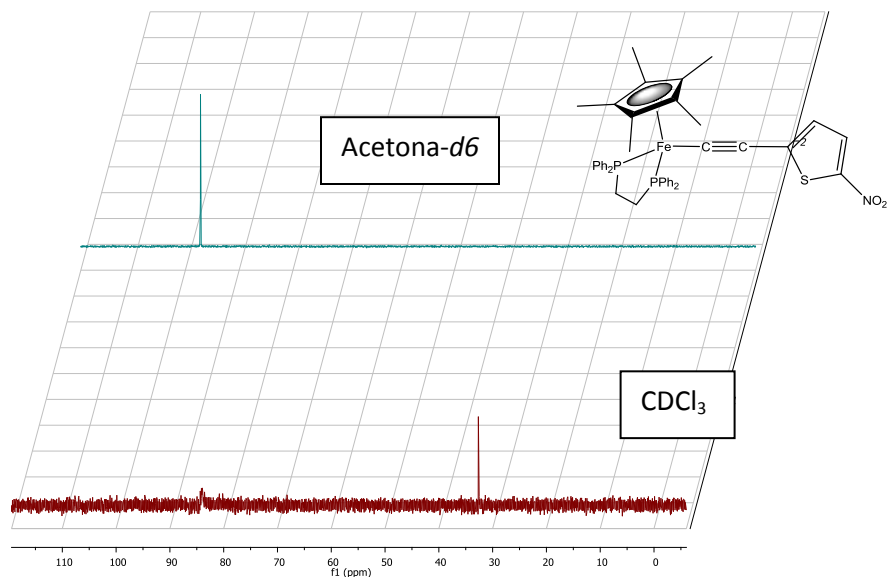


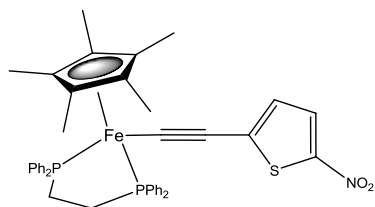
Figura 7-Análise espectroscópica de ^{31}P -NMR do complexo **6** em dois solventes deuterados diferentes.

No entanto a sensibilidade a mudança de forma não se revelou tão acentuada em solventes não deuterados, não sendo possível identificar a forma paramagnética

Os dados de Uv-vis para os complexos **4-6** encontram-se na tabela 9.

Tabela 9-Dados de Uv-vis para os complexos 4 a 6.

Composto	Uv-Vís. CHCl_3 ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$)	Atribuição
4^a		
	578 (1,3) 363 (0,7)	MLCT ILCT
5		
	613 (1,5) 400 (1,1)	MLCT ILCT

6^a

672 (1,5)

MLCT

389 (0,8)

ILCT

As transições electrónicas presentes nos espectros foram identificadas com recurso à análise dos espectros electrónicos dos produtos de partida e dos ligandos.

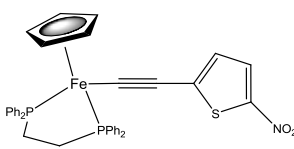
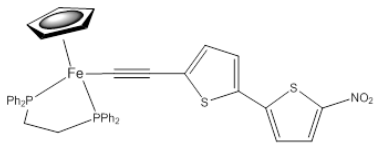
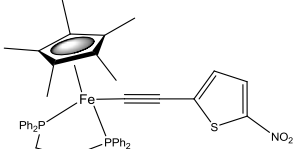
As bandas mais intensas, entre 572 e 578 nm são características de transferências de carga entre o metal e o ligando, enquanto que as bandas menos intensas (363 a 400 nm) podem ser atribuíveis a transições intramoleculares do ligando (ILCT).

Com o objectivo de estudar o comportamento solvatocrómico destes compostos, fizeram-se espectros electrónicos em éter etílico, clorofórmio, metanol e dimetilformamida (com uma “janela” de momentos dipolares entre 1,04 e 3,82 D).

Os estudos solvatocrómicos permitem avaliar a diferença entre o momento dipolar no estado fundamental e estado excitado, $\Delta\mu$, associada à transferência de carga relevante no estudo do comportamento dos compostos relativamente às suas propriedades ópticas não lineares de segunda ordem.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 10- Dados solvatocrômicos para os compostos sintetizados.

Composto	CHCl ₃	Et ₂ O	DMF	$\Delta\lambda$
4				
	578	524	601	77
5				
	613	582	631	49
6				
	672	674 ^a	692	18

^aespectro traçado em MeOH.

No geral, é observado um efeito batocrômico com o aumento da polaridade do solvente, o que pode ser atribuído a uma maior estabilização do estado excitado em solventes com uma maior polaridade. O efeito nos complexos **1** e **2** é similar mas menos significativo.

2.6 Estudos de Voltametria Cíclica

Os ensaios electroquímicos foram executados recorrendo à técnica de voltametria cíclica, a qual permite inferir a respeito dos processos redox dos complexos em estudo.

A informação obtida é, neste caso, particularmente importante pois é possível avaliar a densidade electrónica dos centros metálicos bem como a sua modificação através dos diferentes cromóforos. É também possível relacionar os dados electroquímicos com as possíveis capacidades de comutação uma vez que através da voltametria cíclica podemos

inferir acerca dos estado de oxidação alcançáveis bem bom a reversibilidade dos mesmos.

Os complexos **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **8** e **9**, os ligandos livres **L1**, **L2** e **L3**, foram estudados em diclorometano, usando n-Bu₄NPF₆ como electrólito de suporte.

Os critério de reversibilidade usados foram a diferença do potencial dos picos anódico e catódico ($E_{pa}-E_{pc}=59/n$ mV) e a razão da intensidade do pico anódico pelo pico catódico ($|I_a/I_c|=1$).

O processo electroquímico pode ser mais ou menos rápido a velocidade de varrimento do voltamogramas pode alterar sendo que o último pode variar com a velocidade de varrimento.

A figura 4 mostra o voltamograma do complexo **1** e o voltamograma do cromóforo livre, neste caso o **L1**, para comparação. Os dados electroquímicos relevantes estão apresentados nas tabela 1 apresentada no capítulo dos anexos.

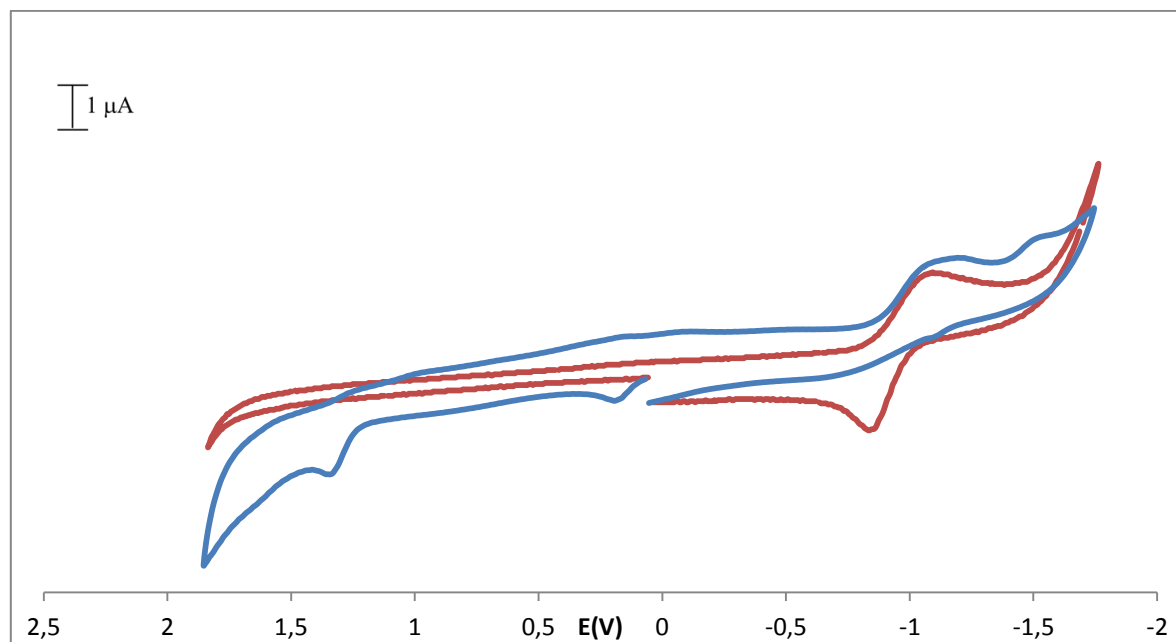


Figura 8-Voltamogramas do Complexo **1** a azul e do **L1** a vermelho, a 200 mV em Diclorometano.

Como comportamento geral, todos os complexos organometálicos apresentam um processo redox relativo à oxidação do centro metálico (M^{II}/M^{III}). Este processo é afectado

pelo fragmento organometálico no que diz respeito à reversibilidade do processo. Verificam-se também um ou mais processos redox irreversíveis atribuíveis à redução dos ligandos coordenados.

Os potenciais relativos de oxidação para o ferro e para o níquel são consistentes com os resultados espectáveis considerando as propriedades electrónicas dos fragmentos organometálicos ([Fe]>[Ni]).

O aumento da cadeia nos cromóforos leva a um decréscimo no potencial do processo M^{II}/M^{III} . Este fenómeno é mais evidente nos complexos **4**, **5** e consistente com os resultados observados para os complexos análogos de ferro (II) e níquel (II).^{10,16}

Estes resultados são também consistentes com os resultados espectroscópicos e são evidencia de que a retrodoação π diminui com o aumento da cadeia.

No complexo ([FeCp(dppe)CC(C₆H₂S₂)NO₂)] **1**, o processo M^{II}/M^{III} ocorre a valores superiores aos exibidos pelo complexo ([FeCp(dppe)CC(C₄H₂S)NO₂)] **4** que é neste caso indicativo qua a mudança de cromóforo resulta num aumento relativo do processo de retrodoação π

2.7 Propriedades de NLO e Comutação Molecular

2.7.1 Avaliação das hiperpolarizibilidades quadráticas

As hiperpolarizibilidades quadráticas dos compostos **4**, **5**, **8** e **9** foram determinadas pelo método de Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) a 1500 nm, em clorofórmio, e realizadas por Tiago Silva na Universidade de Hamburgo, Alemanha, sob supervisão do Prof. Jürgen Heck^e.

Os valores apresentados na tabela 1 correspondem aos valores de β e β_{cor} (correção feita com o modelo de 2 níveis), bem como alguns valores comparativos de complexos similares.

Tabela 11-Hiperpolarizibilidades quadráticas e dados espectroscópicos relevantes:

Complexos	λ_{exp} (nm) (ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))	β (10^{-30} esu)	β_{corr}^b	Ref.
[FeCp(dppe)CC(C ₄ H ₂ S)NO ₂] 4	578 (1.3)	232	80	
[FeCp(dppe)CC(C ₄ H ₂ S) ₂ NO ₂] 5	613 (1.5)	434	120	
[FeCp(dppe)CC(C ₆ H ₄)NO ₂]	504 (0.8)	1160 ^a	92 ^a	16
[FeCp(dppe)CC(C ₆ H ₄) ₂ NO ₂]	479 (0.5)	1150 ^a	174 ^a	16
[NiCp(PPh ₃)CC(C ₄ H ₂ S)NO ₂] 8	484 (0.7), 404 (0.2)	331	173	
[NiCp(PPh ₃)CC(C ₄ H ₂ S)NO ₂] 9	506 (2.3)	363	175	
[NiCp(PPh ₃)(4-CC(C ₆ H ₄)NO ₂)]	439 (0.9) ^e	221 ^a	59 ^a	10
[NiCp(PPh ₃)(4,4'-CC(C ₆ H ₄) ₂ NO ₂)]	413 (1.6) ^e	193 ^a	65 ^a	10

^a Medidos a 1640 nm em THF ^b β correcção realizada com recuso ao modelo de 2 niveis (TLM) $\beta_{\text{corr}} = \beta[1 - (2\lambda_{\text{max}}/\lambda_{\text{HRS}})^2][1 - (\lambda_{\text{max}}/\lambda_{\text{HRS}})^2]$

Os complexos de Fe (II) (**4** e **5**) e os complexos de Ni (**8** e **9**) apresentam valores de β superiores em relação aos seus análogos de benzeno. Relativamente ao efeito da extensão do sistema aromático os complexos de Fe (II) e Ni (II) com 2 aneis apresentam valores superiores de β .

Tendo em conta a base teorica relativa ao modelo dos dois niveis (TLM) seria espectável, segundo os dados de Uv-vis e a diferença no momento dipolar, $\Delta\mu$, avaliada pelos dados de solvatacroismo, que os valores encontrados para os complexos de Fe (II) (**4** e **5**) fosse superior ao valores encontrados para os analogos de Ni (II), o que não se verificou.

Para os complexos de Ni(II) estudados, a diferença em relação aos análogos benzénicos é bastante acentuada. Os valores são similares aos encontrados para o complexo de Fe(II). Em particular para o o complexo de Ni (II) com 1 anel (**8**).

2.8 Avaliação das propriedades de comutação molecular

Dois dos processos reportados na literatura⁵ como modos de comutação molecular das propriedades de NLO em complexos organometálicos acetilénicos são a comutação

prótica e a comutação redox. Estes foram os dois processos através dos quais foi avaliada a potencial aplicação dos complexos como comutadores moleculares.

Foram realizados estudos de comutação prótica por espectrofotometria de Uv-vis. para os complexos **1** e **2**.

Os estudos foram realizados em MeOH com adições alternadas e consecutivas de solução ácida (HCl 2M) e solução básica (KOH 4M de). Os estudos realizados com o complexo **1** revelaram que as espécies são completamente intercambiáveis e não apresentam produtos secundários nem de decomposição até ao quinto ciclo de comutação (figura 5).

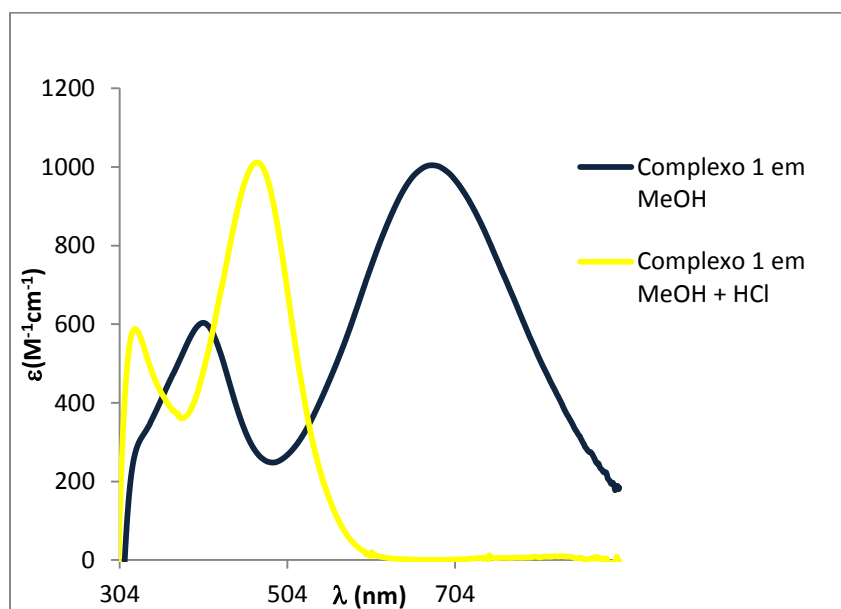


Figura 9-Complexo **1** em MeOH e em MeOH+HCl.

O estudo do foi repetido para o complexo **2** em condições idênticas sendo apenas avaliado até completar o terceiro ciclo de interconversão, mantendo-se as espécies completamente intercambiáveis e sem apresentar produtos secundários nem de decomposição.

Estes estudos permitem concluir que estes compostos são comutáveis entre as duas formas, neutra e catiónica (*on* e *off*) através de uma mudança de pH em solução, o que permite inferir que seja possível realizar a medição das hiperpolarizibilidades quadráticas

das duas formas em solução e, dada a diferença de $\lambda_{\text{máx.}}$ entre as duas formas, será espectável que os seus respectivos valores de β encontrados para a forma neutra serão superiores aos valores encontrados para a forma catiónica, tornando a primeira na forma *on* e a segunda na forma *off* do comutador.

Tendo como premissa que a forma dos complexos a quando da adição de um meio ácido seria o complexo na sua forma vinilidénica procedeu-se a tentativa de isolamento do mesmo.

No entanto só foi possível o isolamento da forma vinilidénica do complexo **1** que denominei complexo **3**. O complexo **3** foi isolado com o intuito de caracterizar o complexo que se forma em solução na presença de um meio mais ácido.

Os complexos **4**, **5**, **8** e **9** foram avaliados quanto às suas propriedades de comutação por via electroquímica, em particular por voltametria cíclica sendo que os processos de oxidação do centro metálico Ni(II)/Ni(III) dos complexos **8** e **9** revelaram-se completamente irreversíveis.

Os estudos realizados com os complexos **4** e **5** revelaram potenciais propriedades de comutação por via redox, uma vez que o processo de oxidação Fe(II)/Fe(III) dos complexos revelaram-se reversíveis através da avaliação dos critérios de reversibilidade (figura 6 e 7).

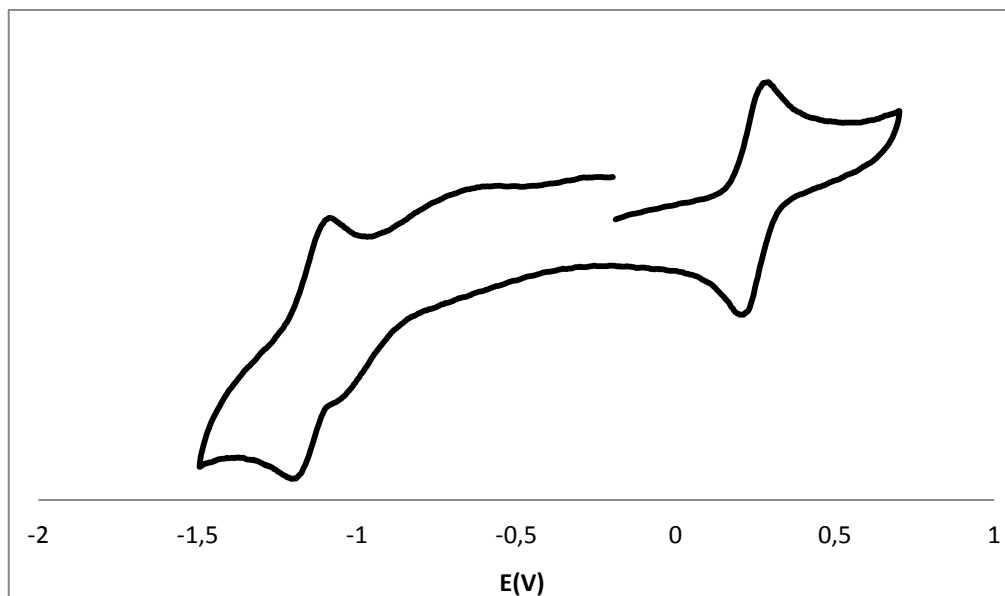


Figura 10- Voltamograma do complexo **4** em diclorometano a 200 mV

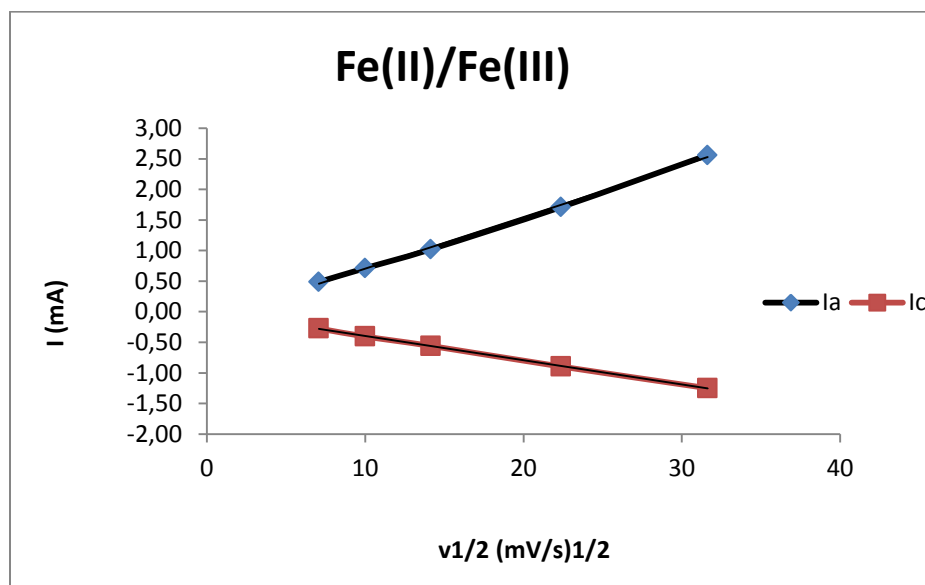


Figura 11- Representação gráfica da evolução do I_{pc} e do I_{pa} em função de $v^{1/2}$ para o complexo **4**.

A possível utilização destes complexos como comutadores implica não só a sua capacidade de comutação reversível entre duas ou mais formas. Também é necessário que seja possível realizar a medição das propriedades nas duas formas. Como tal, foram

realizadas várias tentativas de isolar os complexos Fe oxidados. No entanto, não foi possível até à data isolar esta forma dos complexos **4** e **5**.

3. Conclusões

3 Conclusões

Neste trabalho sintetizaram-se vários complexos de η^5 -monociclopentadienilo e de η^5 -monopentametilciclopentadienilo de Fe(II), Ru(II) e Ni(II) contendo ligandos hiperpolarizáveis derivados de tiofenos e tienotiofenos substituídos com um grupo NO₂ como aceitador.

Em primeiro lugar sintetizaram-se os ligandos com uma função acetilénica para coordenação aos centros metálicos, tendo-se obtido, no geral, bons rendimentos. Os dados espectroscópicos de I.V. e RMN dos ligandos mostram a dependência esperada da presença de diferentes substituintes (NO₂, H e Me₃Si) e extensão do sistema aromático.

Os ligandos foram coordenados aos centros metálicos tendo-se obtido os respectivos complexos com rendimentos situados entre 14-70 %. Os complexos formados foram caracterizados por espectroscopia de I.V., RMN (¹H, ³¹P) e espectrofotometria de UV-Vis e voltametria cíclica. Os dados espectroscópicos foram analisados com o objectivo de analisar e prever o comportamento dos complexos no que se refere à propriedades ópticas não lineares de segunda ordem, em particular a primeira hiperpolarizabilidade β .

Verificou-se que o efeito da extensão do sistema aromático não afecta significativamente a magnitude da retrodoação π . Os dados espectroscópicos de RMN mostram o comportamento usual na ressonância do anel Cp pela presença dos diferentes grupos aceptadores e extensão do sistema aromático. Com a coordenação verifica-se uma blindagem de todos os prótons dos ligandos principalmente do próton mais próximo ao local de coordenação.

Os valores das hiperpolarizibilidades quadráticas corrigidas por aplicação do modelo dos dois níveis demonstram que o complexo (FeCp(dppe)CC(C₄H₂S)NO₂) **4** apresenta valores consistentes com os valores de β reportados na literatura para complexos análogos contendo cromóforos baseados em unidades de benzeno em vez de tiofeno. O complexo (NiCp(PPh₃)CC(C₄H₂S)NO₂) **8** apresenta, no entanto, valores de β mais elevados que o composto análogo contendo o cromóforo baseado em unidades aromáticas de benzeno.

Fez-se uma avaliação preliminar da potencialidade de alguns dos compostos sintetizados serem utilizados como comutadores moleculares com base nas propriedades de NLO. Os melhores candidatos aparentam ser os complexos $(\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2)$ **4** e $(\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2)$ **5** por comutação estimulada por via redox e os complexos $(\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\text{NO}_2)$ **1** e $(\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\text{NO}_2)$ **2** por comutação estimulada por via de alteração do pH do meio (comutação prótica).

4. Parte experimental

4 Procedimento Experimental

4.1 Considerações gerais

As sínteses descritas foram realizadas em atmosfera inerte de azoto, utilizando técnicas de schlenk. Os solventes utilizados foram secos, destilados e armazenados em atmosfera inerte de azoto de acordo com os procedimentos gerais descritos na literatura³⁹.

Os solventes utilizados no decurso deste trabalho foram utilizados com purificação ou secagem prévia.

Os reagentes comerciais foram utilizados sem purificação prévia. Os compostos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})\text{Cl}]$ e $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ foram previamente sintetizados no âmbito dos projectos de investigação desenvolvidos no grupo multidisciplinar de química organometálica e utilizados neste trabalho.

As sínteses do produto de partida ($[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}]$) e do seu precursor ($[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{I}]$) foram efectuadas segundo o procedimento descrito por *Ashby et al*³⁰. O produto de partida $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ foi sintetizado segundo o procedimento descrito em *Bruce et al*⁴⁰.

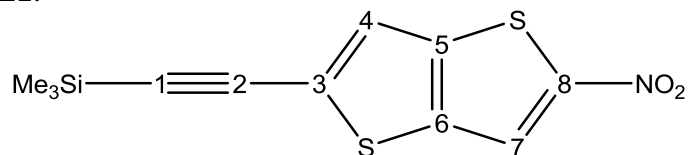
Todas as sínteses realizadas durante a tentativa de obtenção do ditieno[3,2-b:2,3-d]tiofeno foram realizadas sob atmosfera inerte de azoto e todo o material de vidro foi seco com recurso a uma pistola de ar quente.

A caracterização foi realizada por espectroscopia de infravermelho, ultravioleta-visível, RMN ^1H , ^{31}P , COSY, HMQC, HMBC e complementada por voltametria cíclica.

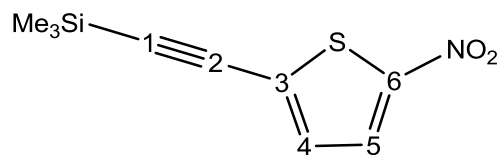
Os espectros de RMN foram obtidos num espectrómetro Brucker Avance 400 MHz, utilizando como solventes acetona, clorofórmio ou DMSO deuterados, tendo sido utilizado o TMS (0,00 ppm) a 0,03% como padrão interno.

A numeração dos átomos dos ligandos foi feita da forma apresentada na Figura 1, tendo-se mantido a mesma numeração nos complexos organometálicos estudados:

L1:



L2:



L3:

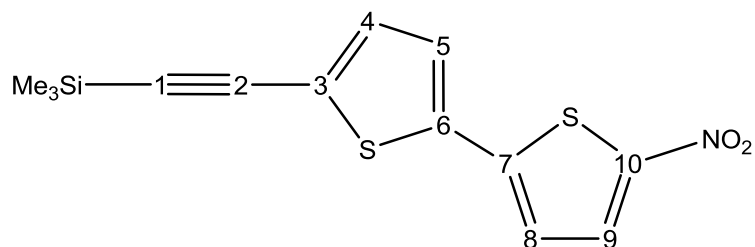
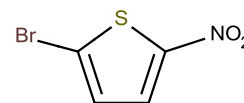


Figura 12-Numeração dos átomos dos ligandos **L1**, **L2** e **L3**.

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotómetro Mattson Satélite FTIR em pastilhas de KBr. No caso dos espectros electrónicos, os ensaios foram efectuados em células de quartzo, utilizando clorofórmio como solvente, em concentrações de 10^{-3} - 10^{-5} , mol dm⁻³. Em ambas as técnicas, as amostras a analisar foram preparadas ao ar.

4.2 Descrição das sínteses

4.2.1 Síntese de 2-bromo-5-nitro-tiofeno



Método A:

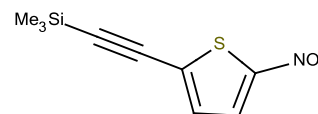
A uma solução de 2-bromotiofeno (500 mg; 3 mmol) em anidrido acético (1 ml), adicionou-se lentamente uma solução de ácido nítrico (0,5 g; 7,9 mmol) em anidrido acético (1 ml) a 0°C. A reacção foi seguida com recurso a TLC usando éter de petróleo 40-60/éter etílico (9:1) como eluente. No final da reacção, a mistura foi vertida sobre gelo, o precipitado foi dissolvido em éter etílico e lavado com água destilada. As fases orgânicas foram reunidas e secas com MgSO₄. O produto foi purificado por coluna em sílica gel com éter de petróleo 40-60/éter etílico (9:1) e, por fim, recristalizado em éter etílico/éter de petróleo 40-60. η =55 %

Método B:

O 2-bromo-5-nitro-tiofeno foi obtido a partir de 2-bromotiofeno seguindo o método descrito em por *Gigante et al*²⁵ para mononitração de compostos orgânicos activados. A uma suspensão de “claycop” (1,5 g) foi adicionado anidrido acético (4,6 ml) a 0°C e a mistura foi agitada durante, aproximadamente, 30 min. Adicionou-se, posteriormente, 1g (6,13 mmol) de 2-bromotiofeno em tetracloreto de carbono (9,2 ml). A reacção completou-se ao fim de 4h em agitação à temperatura ambiente. Acompanhou-se a reacção por TLC usando éter de petróleo/éter etílico 9:1) como eluente. A mistura foi filtrada e evaporou-se o solvente sob vácuo tendo-se obtido um sólido castanho-escuro que foi posteriormente purificado por cromatografia em sílica-gel com usando de éter de petróleo 40-60/éter etílico (9:1) como eluente, resultando um pó laranja. η =70 %

¹H-RMN, CDCl₃, (δ /ppm): 7,10 (1H, H4, d, ³J_{HH}=3,9 Hz), 7,70 (1H, H5, d, ³J_{HH}=4,2 Hz).

4.2.2 Síntese de 2-nitro-5-trimetilsililetinil-tiofeno



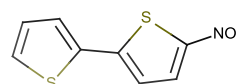
A 1 g (4,8 mmol) de 2-bromo-5-nitrotiofeno em THF, foi adicionado 169 mg (0,24 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 46 mg (0,24 mmol) de CuI e 1 ml de Et_3N . Após 60 min em agitação foi adicionado 1,36 ml (9,6 mmol) de Me_3SiCCH em THF, permanecendo em agitação por 16 horas. Filtrou-se a mistura e evaporou-se o solvente. Purificou-se o produto obtido por cromatografia em sílica-gel usando éter de petróleo 40-60 /éter etílico 9:1 como eluente. Foi obtido um pó amarelo. $\eta = 85\%$

^1H -RMN, CDCl_3 , (δ/ppm): 0,28 (s, 9H, CH_3); 7,11 (d, 1H, H4, $^3J_{\text{HH}}=4,0$ Hz); 7,78 (d, 1H, H5, $^3J_{\text{HH}}=4,4$ Hz)

Uv-Vís. ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 360 (0,86)

I.V. (cm^{-1}) : $\nu(\text{NO}_2)$ 1523 (F) ; $\nu(\text{NO}_2)$ 1345 (F); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2141 (m)

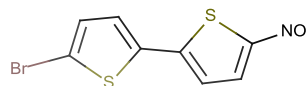
4.2.3 Síntese de 5-nitro-2,2'-bitiofeno



A uma suspensão de “claycop” (720 mg) em tetracloreto de carbono 10 ml foi adicionado anidrido acético (2,25 ml) a 0°C . Após a suspensão se tornar azul escura, foi arrefecida a -5°C e adicionou-se, lentamente, 2,2'-bitiofeno (0,5 g; 3 mmol) em tetracloreto de carbono (3,5 ml). A reacção completou-se ao fim de, aproximadamente, 2h em agitação a 0°C (acompanhou-se a reacção por TLC usando éter de petróleo 40-60/éter etílico 9:1) como eluente). A mistura foi filtrada e evaporou-se o solvente sob vácuo tendo-se um sólido castanho. Procedeu-se à purificação por cromatografia em sílica-gel, utilizando éter de petróleo 40-60/ éter etílico (9:1) como eluente, tendo sido obtido um pó alaranjado. $\eta = 40\%$.

^1H -RMN, CDCl_3 , (δ/ppm): 7,09 (d, 1H, H8, $^3J_{\text{HH}} = 4,5 \text{ Hz}$); 7,12 (t, 1H, H3); 7,36 (dd, 1H, H5, $^3J_{\text{HH}} = 3,9 \text{ Hz}$); 7,41 (dd, 1H, H4, $^3J_{\text{HH}} = 5,1 \text{ Hz}$); 7,86 (d, 1H, H9, $^3J_{\text{HH}} = 4,5 \text{ Hz}$);

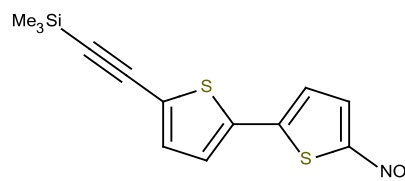
4.2.4 Síntese de 5-bromo-5'-nitro-2,2'-bitiofeno



Dissolveu-se 5-nitro-2,2'-bitiofeno (0,2 g; 0,95 mmol) em 2 ml de DMF à temperatura ambiente. Adicionou-se, lentamente, solução de NBS (0,178 g; 1 mmol) em 1,5 ml de DMF. Após a adição completa, elevou-se a temperatura a 70°C e deixou-se em agitação durante 2 horas. Verteu-se a mistura sobre gelo triturado, extraiu-se o sólido laranja obtido com diclorometano e evaporou-se o solvente. O produto foi purificado por coluna em sílica-gel usando uma mistura de éter de petróleo 40-60/éter etílico (9:1) como eluente, tendo-se obtido um sólido laranja escuro. $\eta = 70\%$

^1H -RMN, CDCl_3 , (δ/ppm): 7,03 (d, 1H, H8, $J = 4,2 \text{ Hz}$); 7,06 (d, 1H, H5, $J = 3,9 \text{ Hz}$); 7,11 (d, 1H, H4, $J = 3,9 \text{ Hz}$); 7,83 (d, 1H, H9, $J = 4,5 \text{ Hz}$).

4.2.5 Síntese de 5-nitro-5'-trimetilsililetinil-2,2'-bitiofeno



A uma solução de 5-bromo-5'-nitro-2,2'-bitiofeno (0,17 g; 0,5 mmol) em 5 ml de THF, sob atmosfera inerte, adicionou-se $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,017 g; 0,025 mmol), CuI (5 mg, 0,025 mmol) e, por fim, 1ml de Et_3N . Após 1 hora em agitação, adicionou-se lentamente uma solução de trimetilsililacetileno (0,1 g; 1,0 mmol) em 8 ml de THF. Deixou-se a mistura em agitação durante 16h. A mistura foi filtrada e o solvente removido por evaporação sob vácuo. O produto castanho obtido foi purificado por cromatografia em

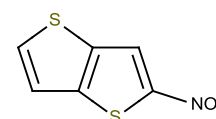
silica-gel usando uma mistura de éter de petróleo 40-60/éter etílico 9:1 como eluente, tendo-se obtido um sólido laranja. $\eta=65\%$

$^1\text{H-RMN}$, CDCl_3 , (δ/ppm): 0,27 (s, 9H, CH_3); 7,08 (d, 1H, H8, $J=4,4\text{ Hz}$); 7,18 (d, 1H, H4, $J=4,0\text{ Hz}$); 7,20 (d, 1H, H5, $J=3,6\text{ Hz}$); 7,85 (d, 1H, H9, $J=4,4\text{ Hz}$)

Uv-Vís. ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 356 (1,55)

I.V. (cm^{-1}): $\nu(\text{NO}_2)$ 1515 (F) ; $\nu(\text{NO}_2)$ 1327 (F); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2141 (m)

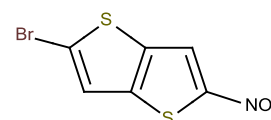
4.2.6 Síntese de 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno



A uma suspensão de “claycop” (1,7 g) em CCl_4 foi adicionado anidrido acético (5,35 ml) a 0°C . Após, aproximadamente, 30 min em agitação foi adicionado 1g (7,13 mmol) de tieno[3,2-b]tiofeno em tetracloreto de carbono (11 ml). A reação completou-se ao fim de 5 min. em agitação à temperatura ambiente (acompanhada por TLC usando éter de petróleo 40-60 /éter etílico 9:1 como eluente.). Após filtração, o filtrado foi evaporado à secura lavado com metanol (3x15 ml), tendo-se obtido um pó verde-escuro. $\eta=90\%$

$^1\text{H-RMN}$, CDCl_3 , (δ/ppm): 8,22 (s, 1H, H7) 7,79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,3\text{ Hz}$, 1H, H3), 7,32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,3\text{ Hz}$, 1H, H4).

4.2.7 Síntese de 2-bromo-5-nitrotieno[3,2-b]tiofeno



Método A:

A 200 mg (1,08 mmol) de 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno em 5 ml de DMF, foi adicionado, lentamente, 288 mg (1,62 mmol) de NBS em DMF. Após 36 horas de refluxo,

o produto foi precipitado em gelo, extraído com diclorometano e lavado com água destilada (3x20 ml). As várias fracções orgânicas recolhidas foram secas com sulfato de magnésio anidro e evaporadas à secura. O produto obtido foi então lavado com metanol frio (3x15 ml) e seco, tendo-se obtido um pó verde. η =30 %

Método B (método adaptado de *Arsenyan et al* ²⁶):

A 800 mg (4,32 mmol) de 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno em DMF, foi adicionado, lentamente, 1,54 g (8,64 mmol) de NBS. Após 3 horas no banho de ultra-sons à temperatura ambiente, o produto foi precipitado em gelo, extraído com diclorometano e lavado com água destilada (3x20 ml). As várias fracções orgânicas recolhidas foram secas com sulfato de magnésio anidro e evaporadas à secura. O produto obtido foi lavado com metanol frio (3x15 ml), tendo-se obtido um pó verde.

η = 84 %

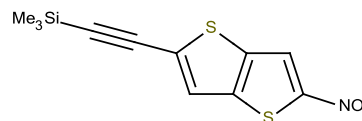
¹H-RMN, CDCl₃, (δ /ppm): 8,11 (s, 1H, H7) 7,32 (s, 1H, H4)

4.2.8 Síntese de 2-iodo-5-nitrotieno[3,2-b]tiofeno

Método adaptado de *Castanet et al* ⁴¹:

A 200 mg (1,08 mmol) de 2-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno em acetonitrilo (4,8 ml), foi adicionado 157 mg (1,19 mmol) de NIS em acetonitrilo seguida de 0,025 ml (0,3 mmol) de ácido trifluoroacético. Após 8 horas de refluxo, o produto foi precipitado em gelo, extraído com diclorometano e lavado como uma solução saturada de tiosulfato de sódio e água destilada. As várias fracções orgânicas recolhidas foram secas com sulfato de magnésio anidro e evaporadas a secura. O produto foi purificado por sublimação, tendo-se obtido um pó cristalino verde-amarelo. η =33 %

4.2.9 Síntese de trimetil((5-nitro-tieno[3,2-b]tiofen-2-il)etnil)silano



A 961 mg (3,63 mmol) de 2-bromo-5-nitro-tieno[3,2-b]tiofeno em THF, foi adicionado 128 mg (1,82 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 36 mg (1,82 mmol) de CuI e 1 ml de Et_3N . Após 60 min em agitação foi adicionado (7,26 mmol) de Me_3SiCCH em 5 ml THF, permanecendo em agitação por 16 horas, à temperatura ambiente. As várias fracções orgânicas recolhidas foram secas com sulfato de magnésio anidro e evaporadas à secura. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica-gel usando éter de petróleo 40-60/éter etílico (9:1) como eluente, tendo-se obtido um pó amarelo. $\eta = 55\%$

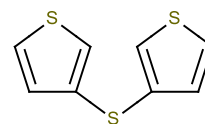
^1H -RMN, CDCl_3 , (δ/ppm): 8,12 (s, 1H, H7), 7,37 (s, 1H, H4), 0,28 (s, 10H).

4.2.10 Síntese de 3,3'-dibromo-2,2'-bitiofeno

Num schlenk previamente seco e desarejado foi adicionado uma solução de 2,3-dibromo-tiofeno (200 mg; 0,8 mmol) em 6 ml de éter etílico absoluto e baixou-se a temperatura a -78°C através de um banho de metanol/azoto líquido. Adicionou-se 0,34 ml (0,8 mmol) de $n\text{-BuLi}$ em hexano 2,5 M. A mistura reaccional foi mantida em agitação durante aproximadamente 30 min, após os quais foi adicionado 160 mg de CuCl_2 anidro. A temperatura foi mantida durante um período de 2 horas a -78°C em agitação, após o qual se deixou a temperatura elevar-se até à temperatura ambiente, mantendo-se a agitação durante 18h. Tratou-se a mistura com 5ml uma solução de HCl 5 M a 0°C . A mistura foi diluída com 10 ml de CHCl_3 e lavada com uma solução de HCl 5 M (3x10 mL), água destilada (3x10 ml) e, por fim, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro. Após evaporação do solvente, o produto obtido foi recristalizado de éter de petróleo 40-60 resultando num solido cristalino amarelo-claro. $\eta = 70\%$

^1H -RMN, CDCl_3 , (δ/ppm): 7,43 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5,2 \text{ Hz}$), 7,11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5,6 \text{ Hz}$)

4.2.11 Síntese de sulfureto de 3,3'-ditienilo



Método segundo *Jassen et al*²³:

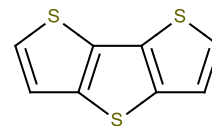
Num schlenk previamente seco e desarejado foi adicionado uma solução de 3-bromotiofeno (130 mg; 0,8 mmol) em 6 ml de éter etílico absoluto e baixou-se a temperatura a -78 °C através de um banho de metanol/azoto líquido. Adicionou-se 0,34 ml (0,8 mmol) de n-BuLi em hexano 2,5 M. A mistura reaccional foi mantida em agitação e adicionou-se 125 mg de (PhSO₂)₂S em pequenas porções. A temperatura foi mantida durante um período de 2 horas a -78°C em agitação, após o qual se deixou a temperatura elevar-se até aos 0°C, tendo-se adicionado 5 ml de água destilada. O produto foi então filtrado e extraído com éter etílico, as fracções orgânicas foram reunidas e lavadas com água destilada (3x10 ml) e, por fim, secas com sulfato de magnésio anidro. O produto obtido foi seco sob vácuo resultando num óleo amarelo-claro, cujo espectro de RMN se mostrou inconclusivo.

Método adaptado de *Matzger et al*⁴²

Numa ampola foi adicionado Pd(PPh₃)₄ (37 mg; 0,032 mmol) e (SnBu₃)₂S (240 mg; 0,4 mmol) a 3-bromo-tiofeno (130 mg; 0,8 mmol) em 10 ml de tolueno. A reacção ficou em agitação durante a noite a 130 °C na ampola fechada. O produto foi então filtrado e extraído com éter de petróleo 40-60. As fracções orgânicas foram reunidas e lavadas com água destilada (3x10 ml) e uma solução aquosa de 20% de NaCl (2x10 ml) e, por fim, secas com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi evaporado resultando um óleo amarelo. O óleo foi purificado por destilação a pressão reduzida e, de seguida, por cromatografia em sílica-gel usando éter de petróleo/éter etílico 8:2 como eluente, resultando num solido branco. $\eta=30\%$

¹H-RMN, CDCl₃, (δ /ppm): 7,35 (m, 2H), 7,20 (m, 2H), 7,02 (m, 2H)

4.2.12 Síntese de ditieno[3,2-b:2,3-d]tiofeno



Método segundo *Hellberg et al*⁴²

A uma solução de 120 mg (0,5 mmol) de 2,3-dibromo-tiofeno em 5 ml de éter absoluto arrefecido a -78°C com recurso a um banho de metanol/azoto liquido, foi adicionado 2 eq. de n-BuLi em hexano 2,5 M (0,39 ml; 1 mmol). A mistura reaccional foi mantida em agitação durante aproximadamente 40 min, após os quais foi adicionado 1 eq. $(\text{PhSO}_2)_2\text{S}$ finamente triturado. Deixou-se a temperatura elevar-se até à temperatura ambiente, mantendo a agitação durante 16h. Adicionou-se água destilada de modo a parar a reacção e foi de seguida foi diluída com CHCl_3 e lavada com água destilada (3x10 ml). Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi evaporado sob vácuo tendo-se obtido um pó castanho que revelou tratar-se de 2,2'-bitiofeno em vez do produto esperado.

Modificação do método de *Hellberg et al*⁴²

A uma solução de 120 mg (0,5 mmol) de 2,3-dibromo-tiofeno em 5 ml de éter absoluto arrefecido a -78°C com recurso a um banho de metanol/azoto liquido, foi adicionado 2 eq. de n-BuLi em hexano 2,5 M (0,39 ml; 1 mmol). A mistura reaccional foi mantida em agitação durante aproximadamente 40 min, De seguida, elevou-se a temperatura a 0°C e evaporou-se o solvente sob vácuo de modo a remover o $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$. Este processo foi repetido três vezes, após o qual foi adicionado 1 eq. de $(\text{PhSO}_2)_2\text{S}$ (154 mg; 0,5 mmol) finamente triturado. Deixou-se a temperatura elevar-se até à temperatura ambiente, mantendo a agitação durante 16h. Adicionou-se água destilada à solução de modo a parar a reacção que depois foi diluída com CHCl_3 e lavada com água destilada (3x10 ml). Secou-se a fase

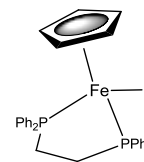
orgânica com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi evaporado tendo-se obtido um sólido castanho. A análise espectroscópica por RMN revelou a presença de 2 produtos, o 2,2'-bitiofeno e o ditieno[3,2-b:2,3-d]tiofeno na proporção 2:1. Dada a pequena quantidade de composto obtida não foi realizada nenhuma tentativa de purificação.

^1H -RMN, CDCl_3 , (δ /ppm): 7,39 (d, 2H), 7,31 (d, 2H), 7,24 (m, 2H, bitiofeno), 7,20 (m, 2H, bitiofeno), 7,04 (m, 2H, bitiofeno)

Método adaptado de *Jassen et al*²³

Num schlenk previamente seco e desarejado foi adicionado o sulfureto de 3,3'-ditienilo (50 mg; 0,25 mmol) em 5 ml de éter etílico absoluto. Arrefeceu-se a 0 °C e adicionou-se 0,21 ml (0,5 mmol) de n-BuLi 2,5 M em hexano. A mistura reaccional foi mantida em agitação durante aproximadamente 30 min. Após este período, deixou-se a temperatura elevar-se até à temperatura ambiente, mantendo em agitação por mais 1h30m. Arrefeceu-se novamente a 0°C e adicionou-se 120 mg de CuCl_2 anidro. Após 16 h em agitação à temperatura ambiente, o produto foi então filtrado, lavado com uma solução saturada de NaHCO_3 (3x10 ml), água destilada (3x10 ml) e uma solução saturada de NaCl e por fim, seco com sulfato de magnésio anidro. O produto obtido foi seco sob vácuo, resultando num sólido castanho cujo espectro de RMN se mostrou inconclusivo.

4.2.13 Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}]$



Colocou-se num schlenk 1,5 g (4,24 mmol) de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2)_2]$ em, aproximadamente, 50 ml de clorofórmio e adicionou-se 1,5 g (40% de excesso) de iodo. Refluxou-se a mistura durante 30-40 minutos e arrefeceu-se até a temperatura ambiente. Lavou-se a mistura com uma solução de tiosulfato de sódio 1,3 M de modo a remover o

excesso de iodo. Reunidas as fases orgânicas, voltaram as mesmas a ser lavadas com a solução anterior. O solvente foi evaporado a pressão reduzida e o resíduo preto resultante foi lavado com *n*-hexano, seco sob vácuo, tendo-se obtido um produto cristalino negro.

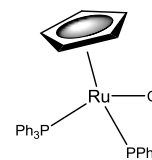
^1H -RMN, CDCl_3 , (δ/ppm): 7,99 (m, 4H, C_6H_5); 7,41 (m, 6H, C_6H_5); 7,28 (m, 2H, C_6H_5); 7,20 (m, 5H, C_6H_5); 7,11 (m, 4H, C_6H_5); 4,23 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 2,62 (m, 4H, CH_2).

^{31}P RMN (CDCl_3 , δ/ppm): 92,4 (s, Dppe)

I.V. (cm^{-1}): 3051,81 m (ν (C-H, ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$))); 2921,64 m (ν (C-H, dppe)); 1570,34 f; 1481,07 m; 1431,89 F (ν (CC)); 1304,61 f ; 1095,37 mF (δ (CH)); 1069,34 f; 999,91 fm; (π (CH)); 783,92 f; 741,50 mF; 695,21 F (π (CH)); 668,21 mF; 525,51 F; 485,97 mF; 458,01 m (ν (M-C) + vibrações do anel).

Uv-Vís. ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 238 (3,1), 413 (0,82), 498 (0,45).

4.2.14 Síntese de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$



Dissolveu-se, num schlenk, 2,0 g (10 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de etanol absoluto e adicionou-se 11,63 g (44 mmol) de trifenilfosfina, seguida imediatamente por 12 ml de ciclopentadienilo recém-destilado e recolhido em gelo. A mistura foi colocada em refluxo durante 6 horas, durante as quais foi possível observar a formação de cristais de cor laranja. A mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente e o precipitado foi isolado por filtração. O mesmo foi lavado com sucessivas porções de água, etanol frio e uma solução 1:1 de etanol/éter de petróleo 40-60. Secou-se sob vácuo tendo-se obtido um sólido microcristalino de cor laranja.

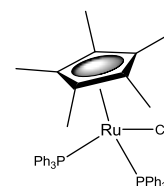
^1H -RMN, CDCl_3 , (δ/ppm): 7,40 (m, 12H, C_6H_5); 7,25 (m, 6H, C_6H_5); 7,15 (m, 12H, C_6H_5); 4,13 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

^{31}P RMN (CDCl_3 , δ/ppm): 39,2 (s, PPh_3)

I.V. (cm^{-1}): 3048 (m), 1479(m), 1430 (F), 1083 (m), 740 (m), 692 (F).

Uv-Vis. ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4 / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 237 (2,9); 354 (0,20).

4.2.15 Síntese de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$



Método A (segundo *Bruce et al* ³³):

A uma solução de 0,5 g (2,41 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em etanol anidro foi adicionado 655 mg (4,82 mmol) de pentametilciclopentadienilo. Colocou-se a mistura em refluxo durante 90 min e adicionou-se uma solução de 2,525 g (9,64 mmol) de PPh_3 e NaOEt (46 mg de Na em 2 ml de EtOH) em EtOH, gota-a-gota. Refluxou-se a mistura reaccional durante 18h e o produto precipitado foi recolhido por filtração. Lavou-se o produto com etanol e *n*-hexano e secou-se sob vácuo tendo-se obtido o produto desejado sob a forma de um pó laranja. $\eta=10\%$

Método B:

O método B foi realizado em dois passos, sendo que o primeiro foi realizado pelo método descrito por *Oshima et al* ^{43,34}, e o segundo realizado segundo o método descrito por *Morandini et al* ³⁵.

Passo 1: Síntese de $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$

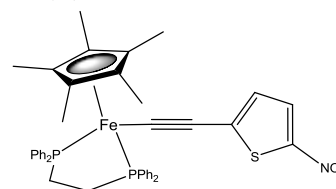
A uma solução de 0,5 g (2,41 mmol) de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ em etanol anidro foi adicionado 655 mg (4,82 mmol) de pentametilciclopentadienilo e colocou-se a mistura em refluxo durante 18 horas. O oligómero formado foi então filtrado e lavado com etanol frio (3x10 ml) e *n*-hexano (3x10 ml). Secou-se o produto sob vácuo, tendo-se obtido o produto desejado sob a forma de um pó castanho. $\eta=60\%$

Passo 2: Síntese de $[Ru(\eta^5-C_5Me_5)(PPh_3)_2Cl]$

O $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ obtido anteriormente foi tratado com 2 eq. de PPh_3 , em etanol anidro, a refluxo durante 2 horas. O precipitado cristalino laranja obtido foi recolhido por filtração, lavado com etanol frio (3x10 ml) e seco sob vácuo. Purificou-se o produto por recristalização de diclorometano/*n*-hexano, tendo-se obtido um produto laranja escuro em forma de cristais agulha. $\eta=90\%$

1H -RMN, $CDCl_3$, (δ/ppm): 9,60 (s, 7H), 8,67 (s, 4H), 6,80 (s, 13H), 4,56 (s, 6H), 1,50 (s, 15H, $\eta^5-C_5Me_5$).

4.2.16 Síntese de $[Fe(\eta^5-C_5Me_5)(dppe)CC(SC_4H_2)NO_2]$ (6)



Método A:

A uma solução de 0,5 mmol de $Fe(\eta^5-C_5Me_5)(dppe)Cl$ em 20 ml de THF foi adicionado 0,5 mmol de $HCC(C_4H_2S)NO_2$ e 0,5 mmol de $TIPF_6$. A mistura foi agitada durante aproximadamente 3 horas e a reacção acompanhada por TLC em alumina, usando éter etílico/diclorometano (9:1) como eluente. Filtrou-se e adicionou-se 5 ml de DBU,

mantendo a agitação por 30 min. A cor da mistura mudou da cor verde-escuro para azul-escuro. Evaporou-se o solvente sob vácuo e o sólido obtido foi purificado por coluna em sílica-gel usando éter etílico/diclorometano (9:1) como eluente, tendo-se obtido um sólido azul-escuro. η = 20 %

Método B:

A uma solução de 0,5 mmol de $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})\text{Cl}$ em 20 ml de THF foi adicionado 0,5 mmol de $\text{HCC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2$ e 0,5 mmol de TIPF_6 . A mistura reaccional foi agitada durante aproximadamente 3 horas e acompanhada por TLC em alumina usando éter etílico/diclorometano (9:1) como eluente. Filtrou-se, evaporou-se o solvente e o sólido obtido foi purificado por coluna em alumina básica, tendo-se observado uma mudança de cor de verde-escuro para azul-escuro. Após remoção do eluente, obteve-se o produto pretendido sob a forma de um pó azul-escuro. η =60 %

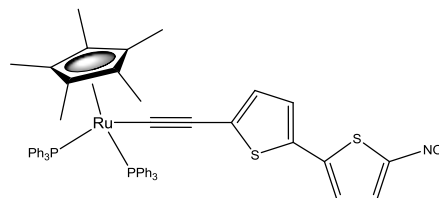
^1H RMN (Acetona- d_6 , Me_4Si , δ/ppm): 7,77 (m, 5H,dppe+H5), 7,51 – 7,33 (m, 16H), 6,25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz, 1H,H4), 2,66 – 2,64 (m, 2H), 2,20 – 2,14 (m, 2H), 1,44 (s, 15H)

^{31}P RMN (Acetona- d_6 , δ/ppm): 97,2 [s, Dppe]

I.V. (cm^{-1}): $\nu_{\text{a}}(\text{NO}_2)$ 1417 (m-F) ; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1300 (F); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1992 (F)

UV-Vís. CHCl_3 ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 672 (1,54); 389 (0,84)

4.2.17 Síntese de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{CC}(\text{SC}_4\text{H}_2)_2\text{NO}_2$ (7)

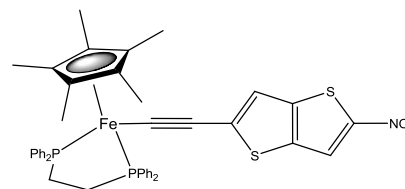


A uma solução de $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (200 mg; 0,25 mmol) em 25 ml de THF foi adicionado (60 mg; 0,25 mmol) de $\text{HCC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2$ e (87 mg; 0,25 mmol) de TIPF_6 . A mistura reaccional foi agitada durante aproximadamente 4 horas e a mistura vermelha resultante foi filtrada e o solvente do filtrado evaporado sob vácuo. O sólido obtido foi cromatografado por coluna em alumina básica, usando éter etílico/diclorometano (9:1) como eluente, tendo-se verificado uma mudança de cor de vermelho para roxo. $\eta=5\%$

^1H RMN (CDCl_3 , Me_4Si , δ/ppm): 7,84 (m, 1H), 7,49 – 7,06 (m, 30H), 7,29 (d, 1H), 6,96 (d, 1H), 6,70 (d, 1H), 2,66 – 2,64 (m, 2H), 1,19 (s, 15H)

^{31}P RMN (CDCl_3 , δ/ppm): 51,7 [s, PPh_3]

4.2.18 Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2](2)$



A uma solução de $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})\text{Cl}$ (0,312g; 0,5 mmol) em 20 ml de THF foi adicionado (0,105g; 0,5 mmol) de HCC-TT- NO_2 e (0,175g; 0,5 mmol) de TIPF_6 . A mistura reaccional foi agitada durante aproximadamente 3 horas e a mistura verde resultante foi filtrada e o solvente do filtrado evaporado sob vácuo. O sólido obtido foi cromatografado por coluna em alumina básica, usando éter etílico/diclorometano (9:1) como eluente, tendo-se verificado uma mudança de cor de verde para azul-petróleo. $\eta=50\%$

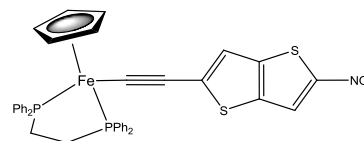
^1H RMN (Acetona- d_6 , Me_4Si , δ/ppm): 8,12 (s, 1H, H7), 7,81 (s, 4H), 7,50-7,34 (m, 16H), 6,63 (s, 1H, H4), 2,64 (m, 2H), 2,21 (m, 2H), 1,43 (s, 15H).

^{31}P RMN (Acetona- d_6 , δ/ppm): 97,5 [s, Dppe]

^{13}C RMN (Acetona- d_6 , Me_4Si , δ/ppm): 10,1 (s, C_5Me_5), 116,51 (C4) 134.63 (m, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$), 130.449 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 130.19 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 128.55 (t, $\text{C}_{\text{orto}}\text{-Ph}$), 128.28 (t, $\text{C}_{\text{orto}}\text{-Ph}$). 123,70 (C7)

Uv-Vís. CHCl₃ ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 693 (0,71); 410 (0,42)

4.2.19 Síntese de [Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(dppe)CC(C₆H₂S₂)NO₂] (1)



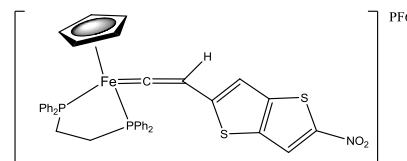
A uma solução de Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(dppe)I (0,323g; 0,5 mmol) em 20 ml de THF foi adicionado (0,105g; 0,5 mmol) de HCC-TT-NO₂ e (0,175g; 0,5 mmol) de TlPF₆. A mistura reaccional foi agitada durante aproximadamente 2h30m. A mistura vermelha resultante foi filtrada e o solvente do filtrado evaporado sob vácuo. O sólido obtido foi cromatografado por coluna em alumina básica usando éter etílico/diclorometano (95:5) como eluente, tendo-se verificado uma mudança de cor de laranja para azul-escuro. η =60%

¹H RMN (DMSO, Me₄Si, δ/ppm): 8,19 (s, 1H), 7,84 (s, 4H), 7,44 – 7,22 (m, 16H), 6,30 (s, 1H), 4,33 (s, 5H),

³¹P RMN (DMSO, δ/ppm): 103,8 [s, Dppe]

Uv-Vís. CHCl₃ ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 609 (0,80)

4.2.20 Síntese de [Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(dppe)CCH(C₆H₂S₂)NO₂][PF₆] (3)



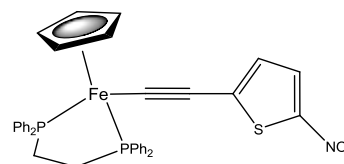
A uma solução de Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(dppe)I (0,323g; 0,5 mmol) em 25 ml de THF foi adicionado (0,105g; 0,5 mmol) de HCC-TT-NO₂ e (0,175g ; 0,5 mmol) de TlPF₆. A mistura reaccional foi agitada durante aproximadamente 2h30m. A mistura vermelha resultante foi filtrada e o solvente do filtrado evaporado sob vácuo. O sólido vermelho obtido foi lavado com éter etílico e seco sob vácuo. η =50%

^1H RMN (Acetona- d_6 , Me_4Si , δ/ppm): δ 8,20 (s, 1H), 7,65 – 7,40 (m, 16H), 6,51 (s, 1H), 5,64 (s, 5H), 3,63 (m, 1H), 3,44 – 3,09 (m, 4H)

^{31}P RMN (Acetona- d_6 , δ/ppm): 92,9 [s, Dppe], -144,23 (q, PF_6)

Uv-Vís. CHCl_3 ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 609 (0,80)

4.2.21 Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{CCH}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2]$ (4)



Adicionou-se 92 mg (0,6 mmol) de $\text{HCC}\{\text{SC}_4\text{H}_2\}\text{NO}_2$ e 98 mg (0,6mmol) de NH_4PF_6 a uma suspensão de 323 mg (0,5 mmol) de $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}$ em 15 ml MeOH e colocou-se a refluxo durante 2-3 horas. A reacção foi acompanhada por TLC. Deixou-se arrefecer até a temperatura ambiente e adicionou-se uma solução de 54 mg (1 mmol) de NaOMe em 5 ml de MeOH mantendo-se em agitação por 1h. Evaporou-se o solvente e purificou-se por coluna em sílica gel usando éter de petróleo 40-60/éter etílico 1:1 como eluente. Após evaporação do eluente, obteve-se o produto desejado na forma de um pó azul-escuro. $\eta=60\%$

^1H RMN (Acetona- d_6 , Me_4Si , δ/ppm): 2,51(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-DPPE}$), 2,63 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-DPPE}$), 4,39 (s, 5H, $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$), 5,92 (d, $^3J_{\text{HH}}=3\text{Hz}$, 1H, H4), 7,60 (d, $^3J_{\text{HH}}=3\text{Hz}$, 1H, H5), 7,34-7,44 (m, 16H, $H\text{-Ph}$), 7,90 (s, 4H, $H\text{-Ph}$)

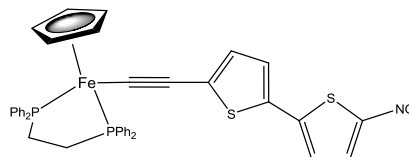
^{31}P RMN (Acetona- d_6 , δ/ppm): 103,93 (s, dppe)

^{13}C RMN (Acetona- d_6 , Me_4Si , δ/ppm): 81,19 (s, C_5H_5), 125,36 (C4) 134,24 (t, $^3J_{\text{CP}}=56\text{Hz}$, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$), 131,67 (C5) 132,51 (t, $^3J_{\text{CP}}=20\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$), 130,40 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 130,16(s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 129,13 (t, $3J_{\text{CP}}=16\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{orto}}\text{-Ph}$), 128,68 (t, $^3J_{\text{CP}}=20\text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{orto}}\text{-Ph}$).

I.V. (cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2008 (m)

Uv-Vís. CHCl_3 ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 578 (1,3)

4.2.22 Síntese de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2](5)$



Adicionou-se 141 mg (0,6 mmol) de $\text{HCC}\{\text{SC}_4\text{H}_2\}_2\text{NO}_2$ e 98mg (0,6mmol) de NH_4PF_6 a uma suspensão de 323 mg (0,5 mmol) de $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}$ em 15 ml de MeOH e colocou-se a mistura a refluxo durante 2-3 horas. A reacção foi acompanhada por TLC. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e adicionou-se uma solução de 54 mg (1 mmol) NaOMe em 5 ml de MeOH mantendo-se em agitação por 30 min. Evaporou-se o solvente e purificou-se o sólido obtido por coluna em sílica gel usando éter de petróleo 40-60/éter etílico 4:6 como eluente. Após evaporação do eluente, obteve-se o produto desejado na forma de um pó azul-roxo. $\eta=70\%$

^1H RMN (Acetona-*d*6, Me4Si, δ/ppm): 2,44(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-DPPE}$), 2,62 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-DPPE}$), 4,32 (s, 5H, C_5H_5), 6,98 (d, 1H, H_4), 7,21 (d, 1H), 7,33-7,46 (m, 16H, H-Ph), 7,89 (d, 1H, H_5), 7,94 (s, 4H, H-Ph).

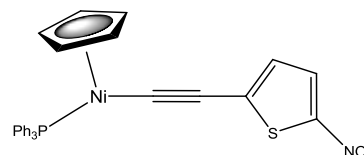
^{31}P RMN (Acetona-*d*6, δ/ppm): 93,03 (s, 2P-DPPE).

^{13}C RMN (Acetona-*d*6, Me4Si, δ/ppm): 80,56 (s, C_5H_5), 128,58 (t, $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$), 129, (t, $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$), 129,96 (s, $\text{C}_{\text{para-Ph}}$), 130,19 (s, $\text{C}_{\text{para-Ph}}$), 132,54 (t, $\text{C}_{\text{orto-Ph}}$), 134,41 (t, $\text{C}_{\text{orto-Ph}}$).

I.V. (cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2023 (m)

Uv-Vís. CHCl_3 ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 613 (1,5)

4.2.23 Síntese de $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{NO}_2(8)$



Colocou-se $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (200 mg, 0,5mmol), $\text{HCC}(\text{SC}_4\text{H}_2)\text{NO}_2$ (60 mg; 0,35 mmol) e CuI (5 mg; 0,029 mmol) em 15 ml de Et_3N e 9 ml de THF e agitou-se durante 18 h. Acompanhou-se a evolução da reacção por TLC usando éter de petróleo 40-60/éter

etílico 3:1 como eluente. O solvente foi evaporado sob vácuo e o resíduo foi extraído com diclorometano (3x15ml). Purificou-se o produto obtido por coluna de sílica-gel usando éter de petróleo 40-60/éter etílico 3:1 como eluente. Após evaporação do eluente, obteve-se o produto desejado na forma de um pó roxo. $\eta=60\%$

^1H RMN (CDCl_3 , Me_4Si , δ/ppm): 5,25 (s, 5H, C_5H_5); 6,18 (d, 1H, H4, $J=4,2$ Hz); 7,54 (d, 1H, H5, $J=4,2$ Hz); 7,40-7,47 e 7,61-7,70 (m, 15H)

^{31}P RMN (CDCl_3 , δ/ppm): 41,65 (s, PPh_3)

^{13}C RMN (CDCl_3 , Me_4Si , δ/ppm): 93,98 (s, C_5H_5), 111,35 (C_2), 126,92 (C_4), 128,42 (t,

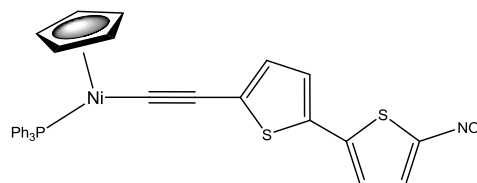
$^3J_{\text{CP}} = 10,5$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$), 130,56 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$), 129,36 (C_5), 106,64 (t, C_1), 133,67 (t,

$^2J_{\text{CP}} = 11,1$ Hz, $\text{C}_{\text{orto}}\text{-PPh}_3$), 133,22 (t, $^1J_{\text{CP}} = 49,3$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-PPh}_3$), 137,65 (C_3).

UV-Vis. CHCl_3 ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 292 (1,20), 492 (1,04)

I.V. (cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2074 (m) $\nu(\text{NO}_2)$ 1516 (F); $\nu(\text{NO}_2)$ 1339 (F)

4.2.24 Síntese de $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2](9)$



Colocou-se $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (200 mg, 0,5mmol), $\text{HCC}(\text{SC}_4\text{H}_2)_2\text{NO}_2$ (150 mg; 0,5 mmol) e CuI (5 mg; 0,029 mmol) em 15 ml Et_3N e 5 ml de THF. Deixou-se em agitação durante 16 horas e acompanhou-se a reacção por TLC usando éter de petróleo 40-60/éter etílico 1:1 como eluente. O solvente foi evaporado sob vácuo e o resíduo foi extraído com THF (3x15ml). Purificou-se o produto obtido por coluna de sílica-gel usando éter de petróleo 40-60/éter etílico 1:1 como eluente. Após evaporação do eluente, obteve-se o produto desejado na forma de um éter de petróleo 40-60 pó vermelho-escuro. $\eta=60\%$

^1H RMN (CDCl_3 , Me_4Si , δ/ppm): 5,26 (s, 5H, C_5H_5); 6,27 (d, 1H, H4, $^3J_{\text{HH}}=4,4$ Hz); 6,94 (d, 1H, H5, $^3J_{\text{HH}}=3,6$ Hz); 6,80 (d, 1H, H8, $^3J_{\text{HH}}=4,4$ Hz); 7,74 (d, 1H, H9, $^3J_{\text{HH}}=4,0$ Hz); 7,39-7,72 (15H)

^{31}P RMN (CDCl_3 , δ/ppm): 41,14 (s, PPh_3)

^{13}C RMN (CDCl_3 , Me_4Si , δ/ppm): 92,85 (s, C_5H_5), 110,79 (C2), 120,98 (C8), 128,98 (C4), 128,33 (t, $^3J_{\text{CP}} = 10,5$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$), 126,26 (C5), 130,37 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$), 130,00 (C9), 133,75 (t, $^2J_{\text{CP}} = 11,0$ Hz, $\text{C}_{\text{orto}}\text{-PPh}_3$), 146,21 (C7), 130,36 (C6), 133,29 (t, $^1J_{\text{CP}} = 49,0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-PPh}_3$), 132,11 (C3), 147,78 (C10).

UV-Vís. CHCl_3 ($\lambda/\text{nm}(\epsilon \times 10^4/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 506 (2,30)

I.V. (cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2074 (m); $\nu(\text{NO}_2)$ 1517 (F); $\nu(\text{NO}_2)$ 1314 (F)

4.3 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas foram obtidos numa célula electroquímica (sendo o eléctrodo de trabalho de platina, o de referência um pseudo eléctrodo de prata e como contra eléctrodo um fio de platina) recorrendo a utilização de um potencióstato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research Model 273 A. Como electrólito de suporte foi utilizado o $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M) em acetonitrilo e diclorometano. Para padrão interno foi considerado o potencial do par redox ferricínio/ferroceno em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos (SCE), $E_{\text{p}/2} = 0,40$ V vs SCE em acetonitrilo. O solvente foi previamente seco e a técnica foi efectuada em atmosfera inerte de azoto.

4.4 Medições das hiperpolarizabilidades por HRS

As hiperpolarizabilidades quadráticas foram determinadas pelo método de Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) a 1500 nm, em clorofórmio, e realizadas por Tiago Silva na Universidade de Hamburgo, Alemanha, sob supervisão do Prof. Jürgen Heck^e

As medidas das hiperpolarizabilidades quadráticas foram realizadas por Tiago Silva no âmbito do plano de trabalhos da sua bolsa de doutoramento.

As medições foram realizadas por dispersão de Hyper-Rayleigh em soluções de CHCl_3 a concentrações entre 10^{-3} até 10^{-5} M. As medidas foram realizadas a um comprimento de onda de 1500 nm, utilizando um laser Q-switched Nd:YAG operando na gama de repetições dos 10Hz. Todas as medições foram realizadas usando como referencia externa o DR1 (do inglês ,Disperse Red 1), a referencia de hiperpolarizabilidade β do DR1 em diclorometano foi calculado por comparação com as curvas da referencia em diclorometano e clorofórmio para obter a razão β_{solute} . Foi utilizado como valor de

$\beta(\text{CHCl}_3)=80 \times 10^{-30}$ esu a partir do qual foi estimado que o valor de $\beta(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=70 \times 10^{-30}$.esu Considerando que a contribuição do solvente será muito pequena, foi então utilizado o seguinte método de calculo para os valores de β :

$$\beta = \sqrt{\frac{S_{amostra}}{S_{referencia}}} \cdot \beta_{referencia} \quad (1)$$

Onde S é a curva do grafico da I_{2w} vs.concentração e onde β_{ref} é a média da primeira hiperpolarizibilidade da referência.

Bibliografia

5 Bibliografia

- (1) Shen, Y. R. the principles of non linear optics.
- (2) Powell, C. E.; Humphrey, M. G. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 725–756.
- (3) Silva, T. J. L. Síntese, caracterização e previsão das propriedades ópticas não lineares de compostos organometálicos de rutênio (II), Universidade de Évora, 2009, Vol. Universida.
- (4) Coe, B. J. **1999**, 2464–2471.
- (5) Green, K. a.; Cifuentes, M. P.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, 2530–2541.
- (6) Oudar, J.; Chemla, D. J. *Chem. Phys* **1977**, 66, 2664.
- (7) Oudar, J. J. *Chem. Phys* **1977**, 446.
- (8) Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291.
- (9) Cariati, E.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 1210.
- (10) Whittall, I. R.; Humphrey, M. G.; Houbrechts, S. **1996**, 1935–1941.
- (11) Wenseleers, W.; Gerbrandij, A. W.; Goovaerts, E.; Garcia, M. H.; Robalo, M. P.; Mendes, P. J.; Rodrigues, J. C.; Dias, A. R. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 925.
- (12) Garcia, M. H.; Robalo, M. P.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Wenseleers, W.; Aerts, G.; Goovaerts, E.; Cifuentes, M. P.; Hurst, S.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Organometallics* **2002**, 21, 2107.
- (13) Goovaerts, E.; Wenseleers, W.; Hepp, P.; Garcia, M. H.; Robalo, M. P.; Dias, A. R.; Piedade, M. F. M.; Duarte, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 390.
- (14) Garcia, M. H.; Mendes, P. J.; Romão Dias, A. J. *Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4063.
- (15) Garcia, M. H.; Mendes, P. J.; Robalo, M. P.; Dias, a. R.; Campo, J.; Wenseleers, W.; Goovaerts, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 3027–3041.
- (16) Garcia, M. H.; Robalo, M. P.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Wenseleers, W.; Aerts, G.; Goovaerts, E.; Cifuentes, M. P.; Hurst, S.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-davies, B. **2002**, 2107–2118.
- (17) Coe, B. J. **1999**, 2464–2471.
- (18) Coe, B. J.; Curati, N. R. M. *Comments on Inorganic Chemistry* **2004**, 25, 147–184.
- (19) Ozturk, T.; Ertas, E.; Mert, O. *Tetrahedron* **2005**, 61, 11055–11077.
- (20) Units, F.; Miguel, L. S.; Porter, W. W.; Matzger, A. J.; Iii, W. W. P. **2007**.
- (21) Hellberg, J.; Remonen, T.; Allared, F. **2002**, 43, 1553–1554.
- (22) Neidlein, R.; Dahlmann, U. *Helvetica Chimica Acta* **1996**, 79, 755.
- (23) Janssen, M.; Jong, F. D. *Journal of Organic Chemistry* **1971**, 36, 1971.
- (24) Chen, M.; Chiang, Y.; Kim, C. *Chemical Communications* **2009**, 1846.
- (25) Gigante, B.; Prazeres, A. O.; Marcelo-Curto, M. J.; Cornelis, A.; Laszlo, P. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, 60, 3445–3447.
- (26) Arsenyan, P.; Paegle, E.; Belyakov, S. *Tetrahedron Letters* **2010**, 51, 205–208.
- (27) Castanet, A.-S.; Colobert, F.; Broutin, P.-E. *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 5047–5048.
- (28) Selegue, J. P.; Xia, A. *Inorganic Chimica Acta* **2002**, 334, 219.

- (29) Zhang, T.-G.; Zhao, Y.; Asselberghs, I.; Persoons, A.; Clays, K.; Therien, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9710–20.
- (30) Ashby, G.; Bruce, M. I.; Tomkins, I. B.; Wallis, R. *Aust. J. Chem* **1979**, *32*, 1003.
- (31) Barnett, K. W. *Journal of Chemical Education* **1974**, *51*, 422.
- (32) Christophe. Roger , Paul. Hamon , Loic. Toupet , Hassan. Rabaa , Jean Yves. Saillard , Jean Rene. Hamon, C. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 1045.
- (33) Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 1793–1804.
- (34) Noriaki Oshima, Hiroharu Suzuki, Y. M.-O. *Chemistry Letters* **1984**, 1161–1164.
- (35) S, X. R.; Ch, P. C.; Ch, C. H.; Morandini, F.; Dondana, A.; Munari, I.; Pilloni, G.; Consiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M. **1998**, 282.
- (36) Garcia, M. H.; Florindo, P.; Piedade, M. F. M.; Duarte, M. T.; Robalo, M. P.; Goovaerts, E.; Wenseleers, W. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 433–445.
- (37) Fainada, A. Previsão das propriedades ópticas não lineares de compostos organometálicos de níquel(II), Universidade de Évora, 2009.
- (38) Dias, A. R.; Garcia, M. H.; Mendes, P.; Fatima, M.; Piedade, M.; Duarte, M. T.; Calhorda, M. J.; Mealli, C.; Wenseleers, W.; Gerbrandij, A. W.; Goovaerts, E. **1998**, 115–128.
- (39) W. L. F. Armarego, C. L. L. C. *Purification of Laboratory Chemicals*; Elsevier, Ed.; 5th ed.
- (40) Bruce, M. I.; Windsor, N. J. *Aust. J. Chem* **1977**, *30*, 1601.
- (41) Castanet, A.; Broutin, P. **2002**, *43*, 5047–5048.
- (42) Allared, F.; Hellberg, J.; Remonen, T. **2002**, *43*, 1553–1554.
- (43) Courmarcel, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *670*, 108–122.

Anexos

1. Anexos

1.1. NMR

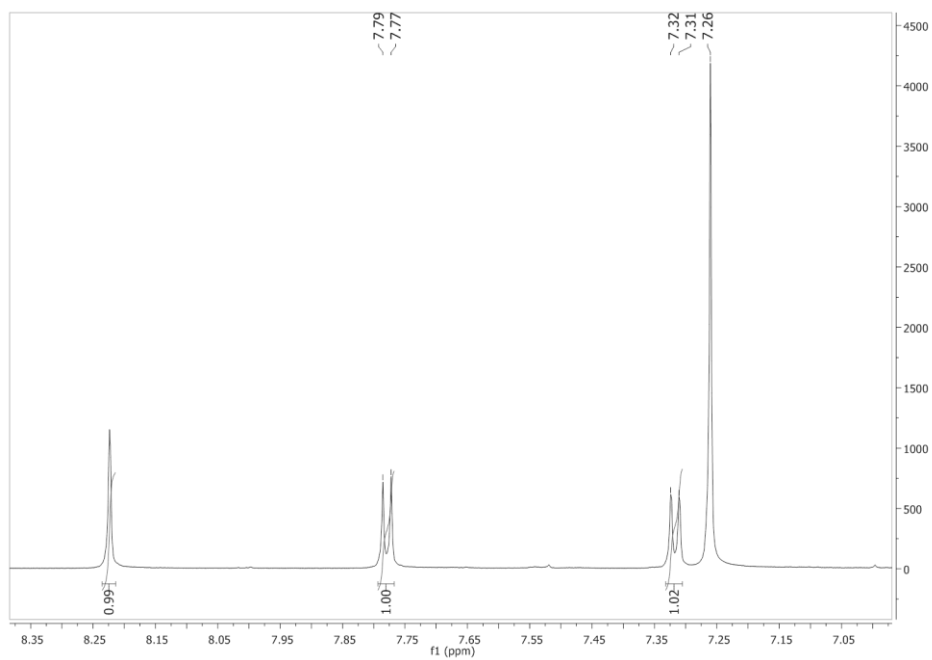


Figura 13- ^1H -RMN do I1 em CDCl_3 .

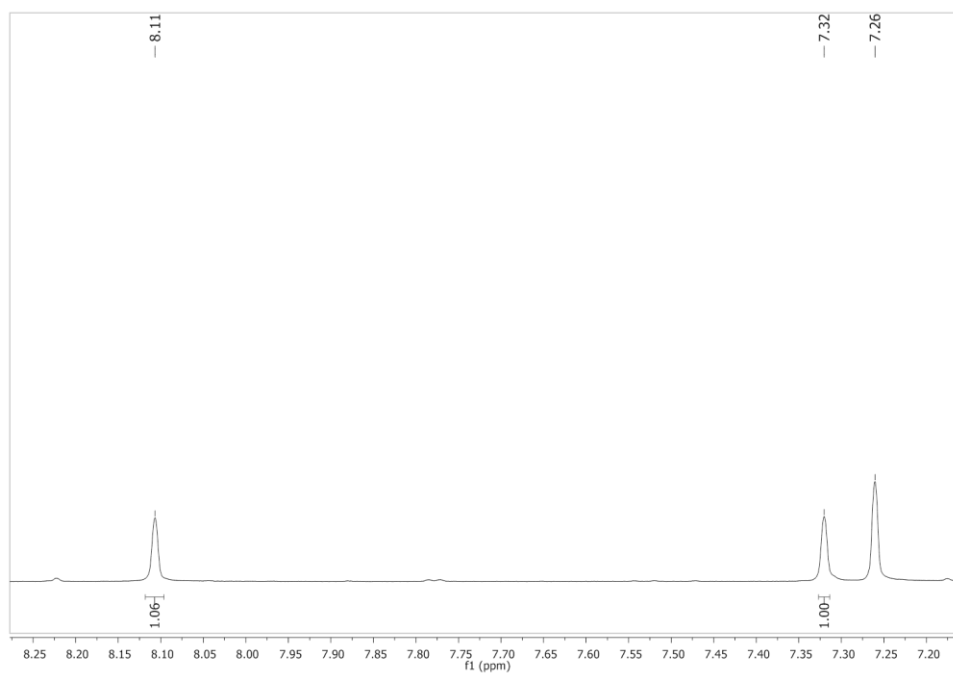


Figura 14 - ^1H -RMN do I2 em CDCl_3 .

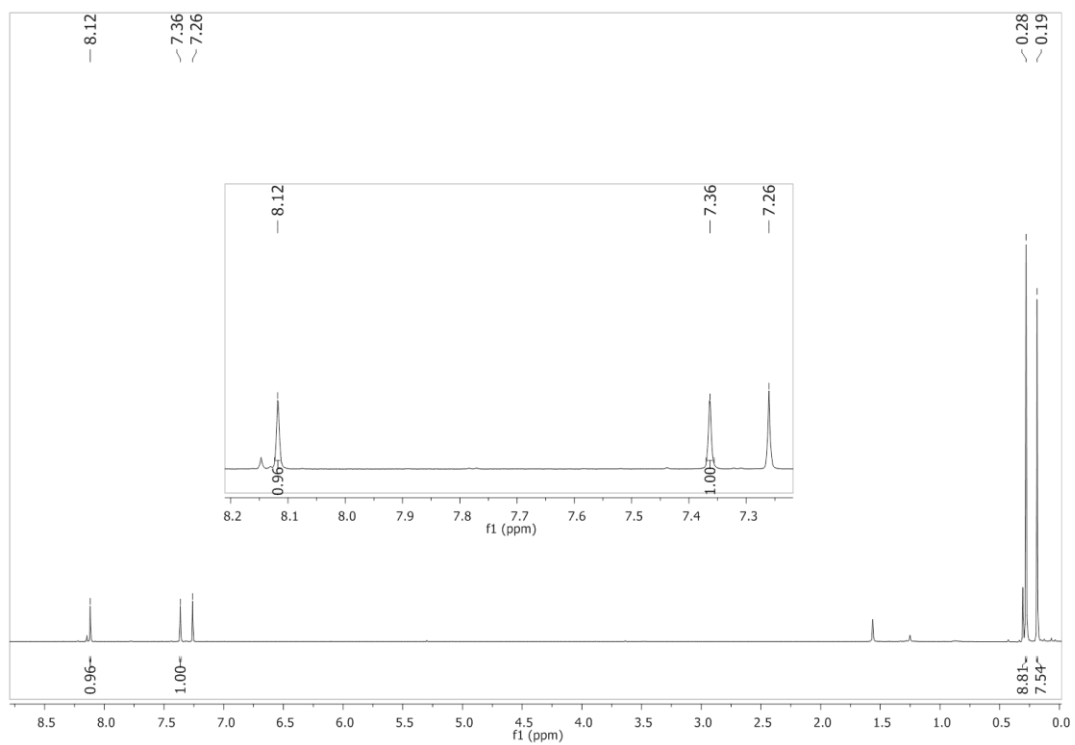


Figura 15 - ¹H-RMN do L1 em CDCl₃.

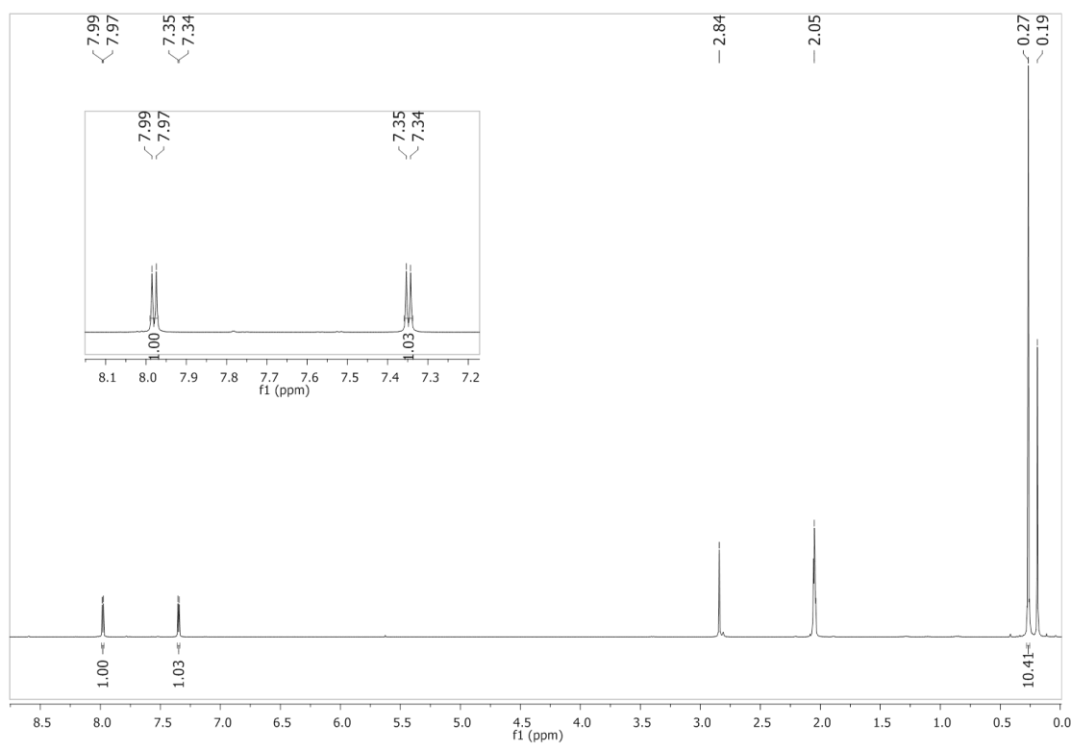


Figura 16-- ¹H-RMN do L3 em Acetona-d₆.

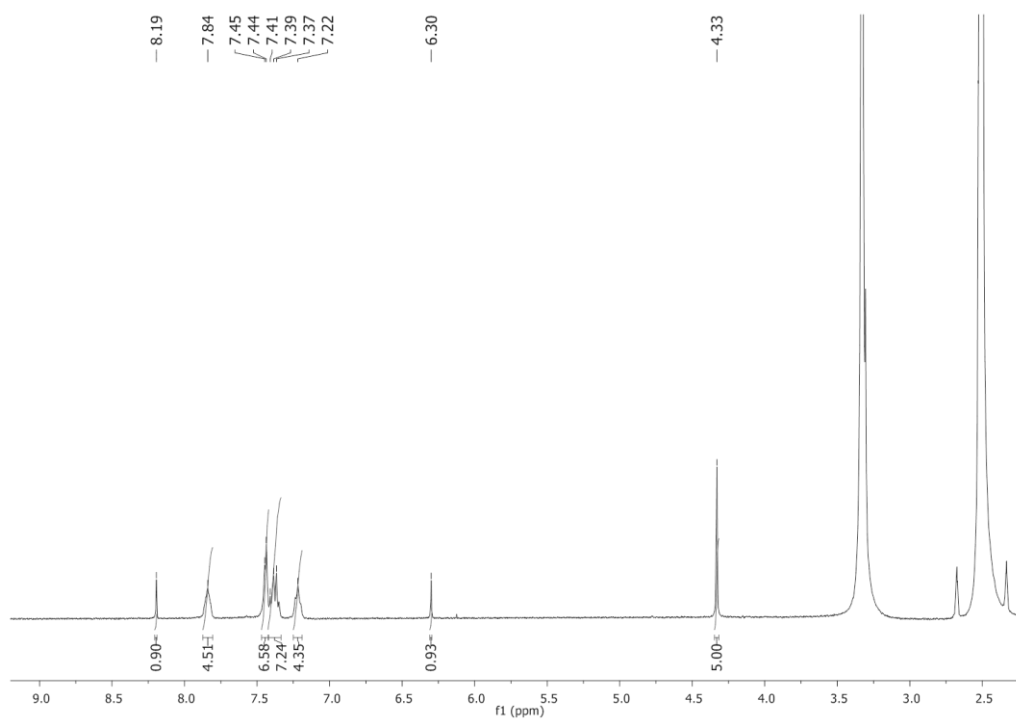


Figura 17- ¹H-RMN do complexo [FeCp(dppe)CC(C₆H₂S₂)NO₂] 1 em DMSO-*d*₆.

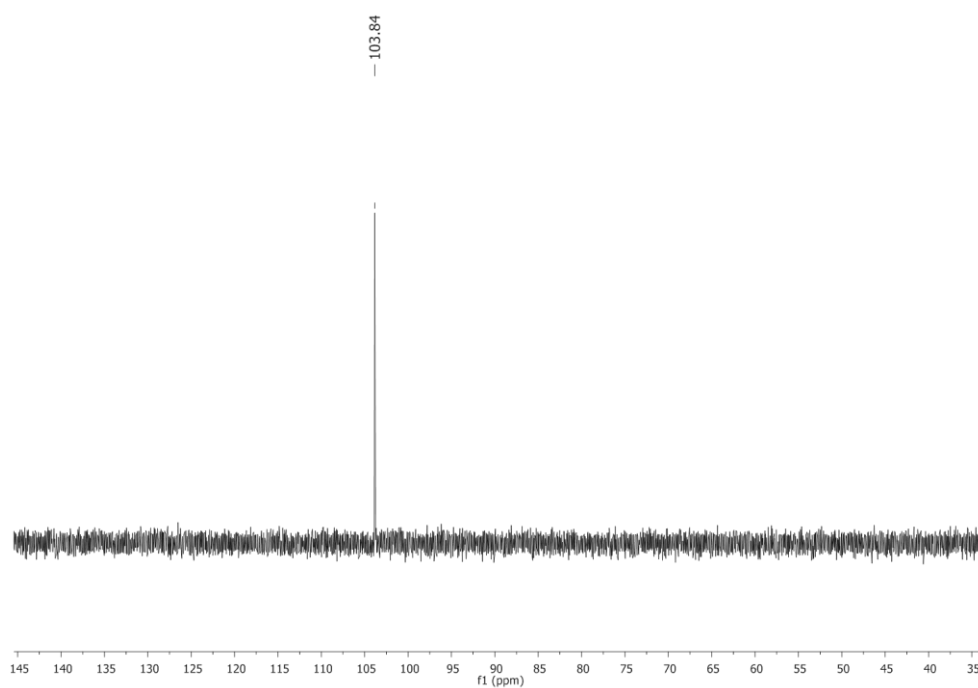


Figura 18- ³¹P-RMN do complexo [FeCp(dppe)CC(C₆H₂S₂)NO₂] 1 em DMSO-*d*₆

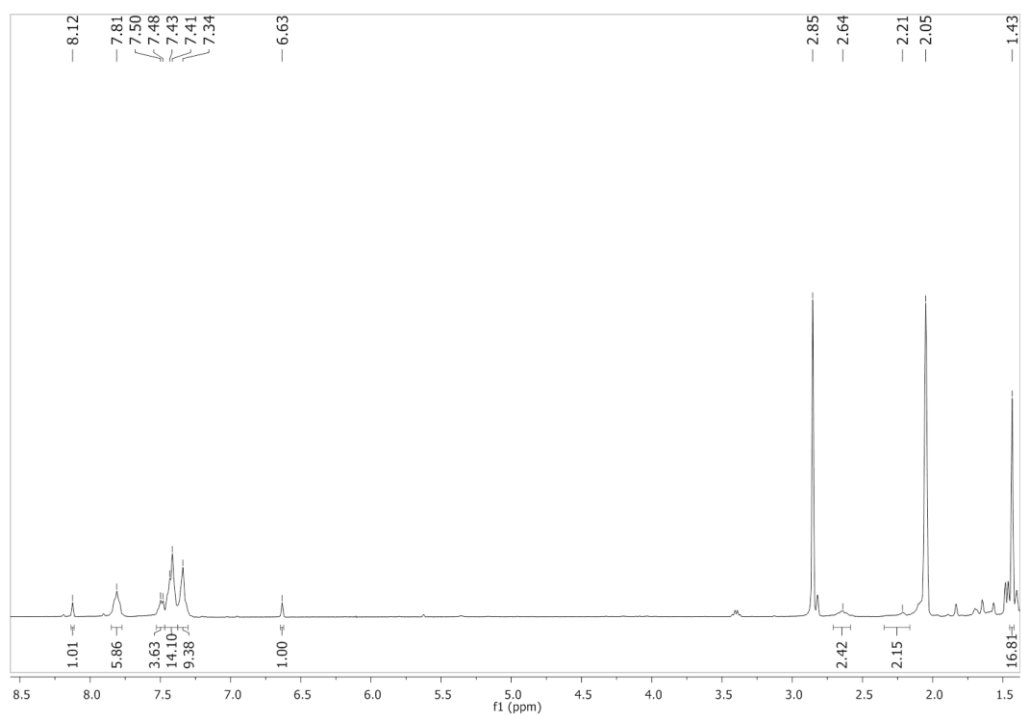


Figura 19- ¹H-RMN do complexo $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2]$ 2 em $\text{Acetona-}d_6$

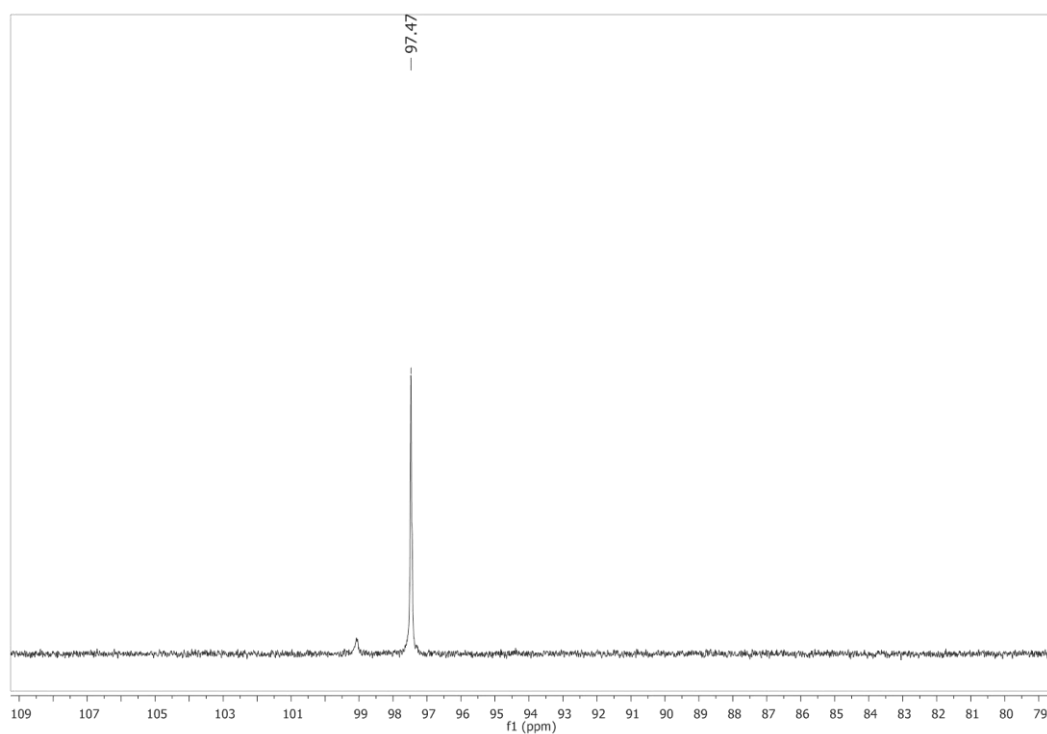


Figura 20- ³¹P-RMN do complexo $[\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)\text{NO}_2]$ 2 em $\text{Acetona-}d_6$

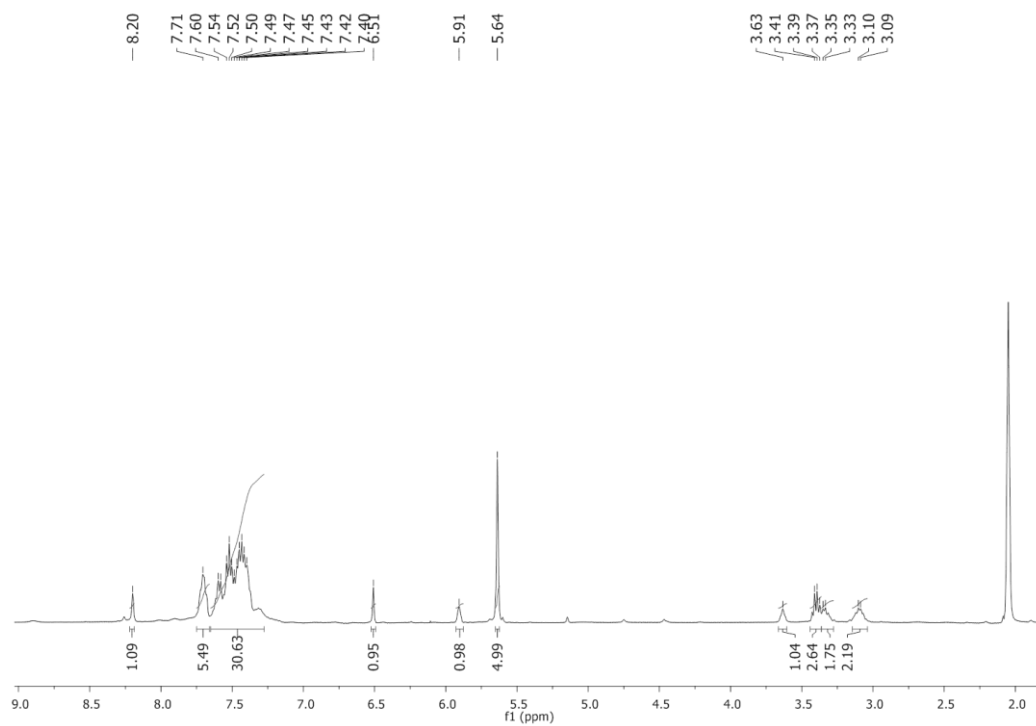


Figura 21-¹H-RMN do complexo [FeCp(dppe)CCH(C₆H₂S₂)NO₂] 3 em Acetona-*d*₆

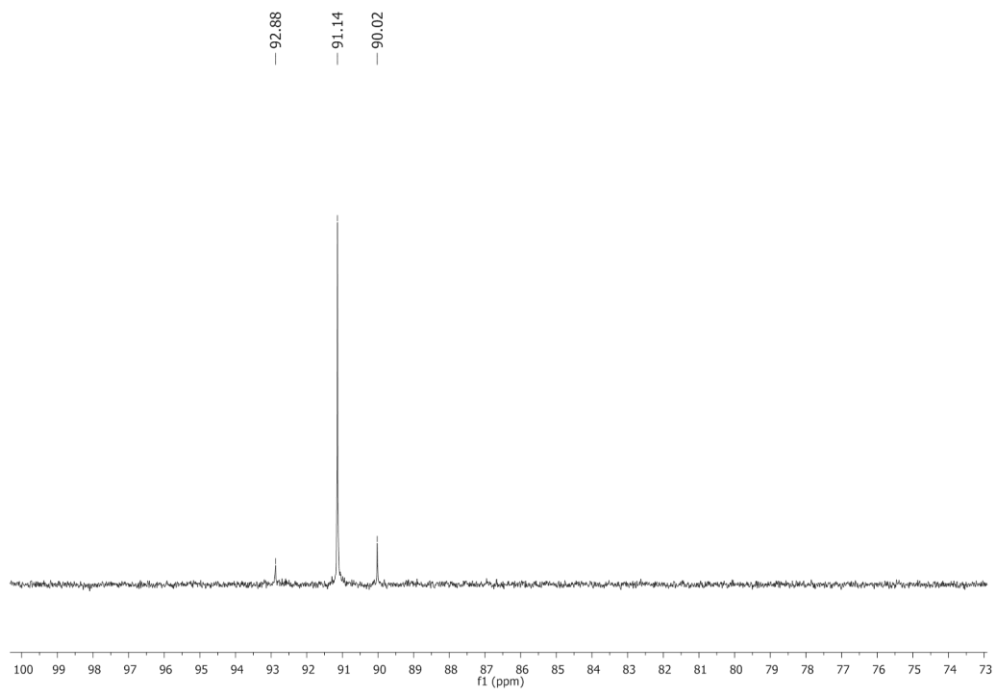


Figura 22-³¹P-RMN do complexo [FeCp(dppe)CCH(C₆H₂S₂)NO₂] 2 em Acetona-*d*₆

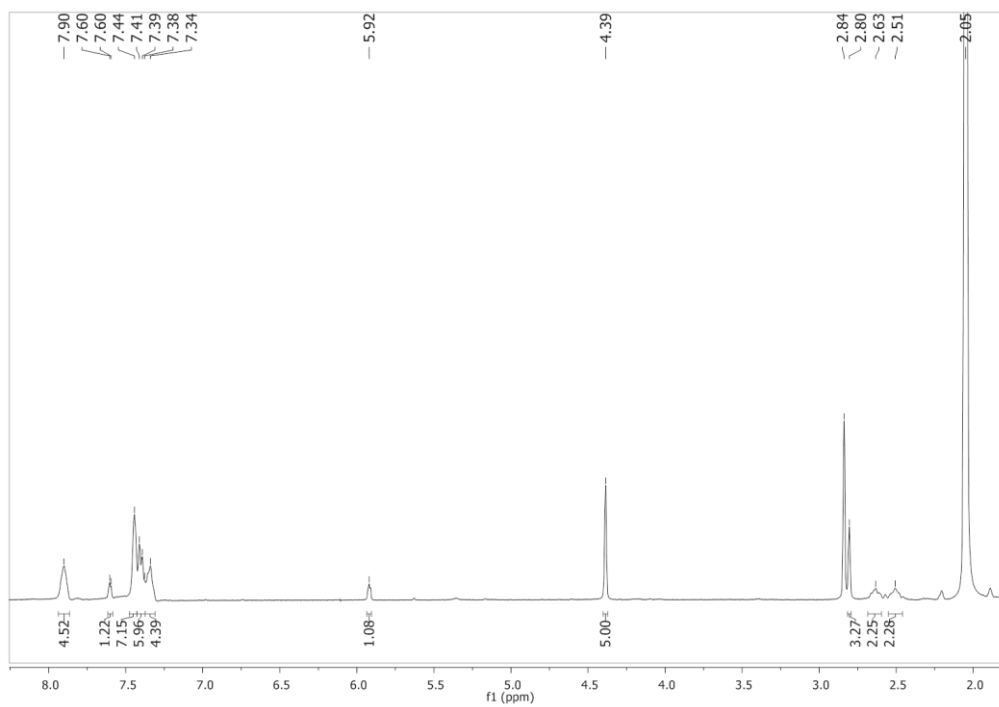


Figura 23 - ¹H-RMN do complexo [FeCp(dppe)CC(C₄H₂S)NO₂] 4 em Acetona-*d*₆.

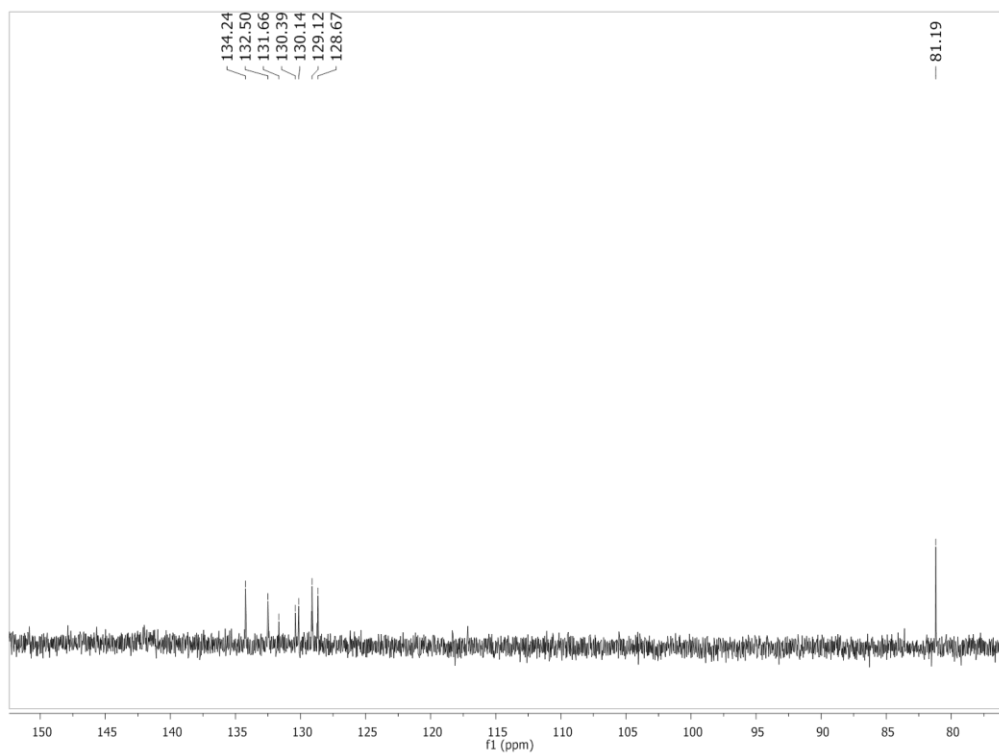


Figura 24 - ¹³C-RMN do complexo [FeCp(dppe)CC(C₄H₂S)NO₂] 4 em Acetona-*d*₆.

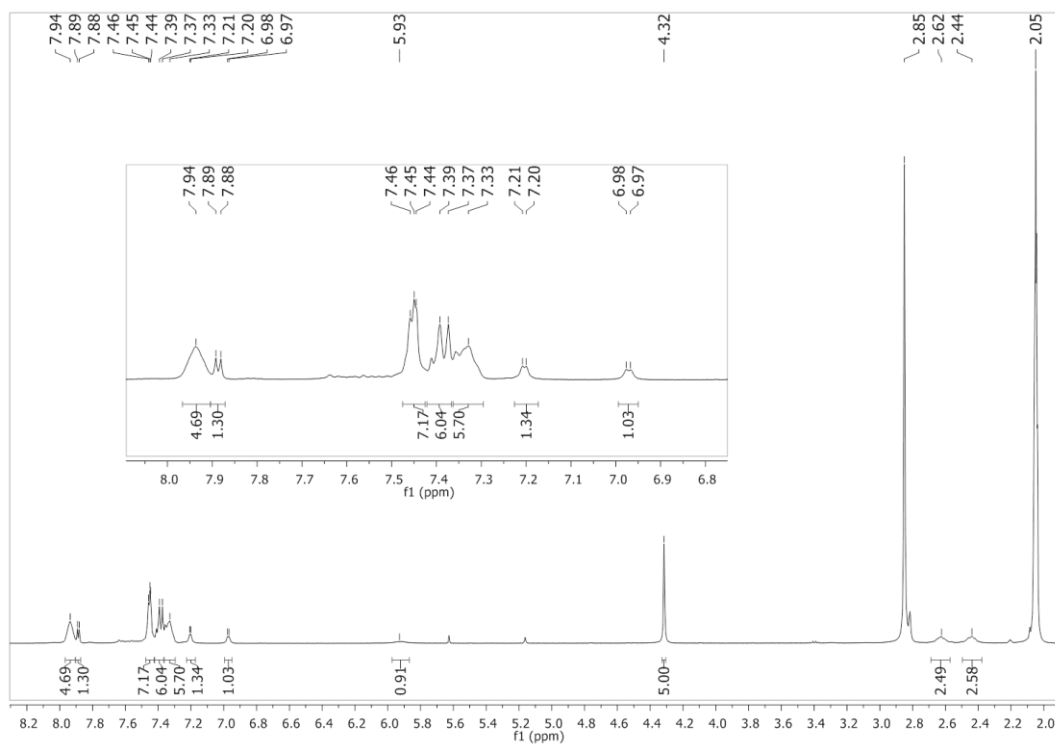


Figura 25 - ^1H -RMN do Complexo $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ 5 em Acetona- d_6 .

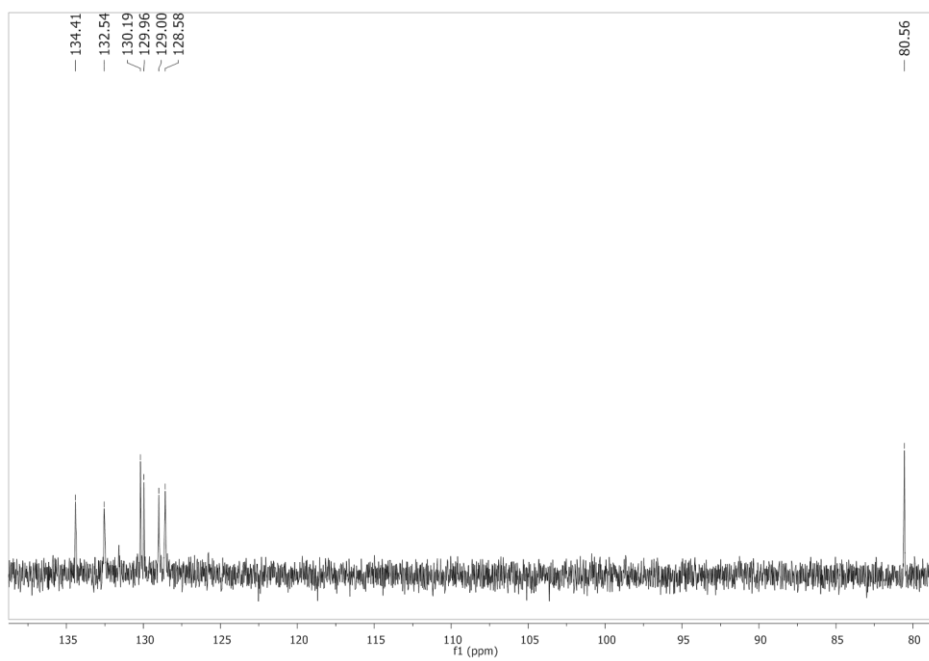


Figura 26 - ^{13}C -RMN do Complexo $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ 5 em Acetona- d_6 .

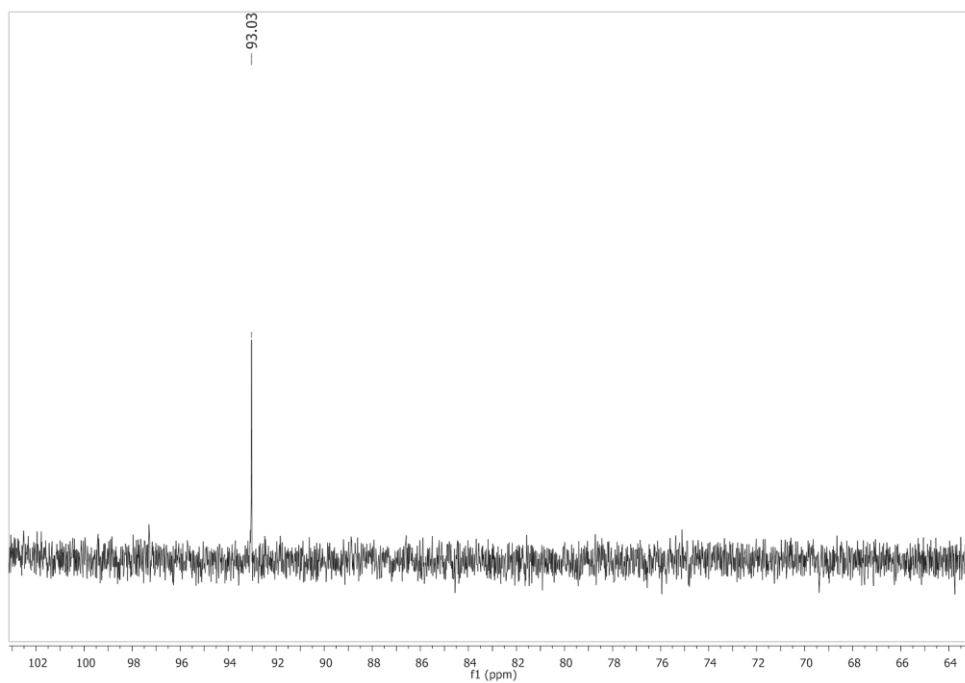


Figura 27 – ^{31}P -RMN do $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ 5 em $\text{Acetona-}d_6$.

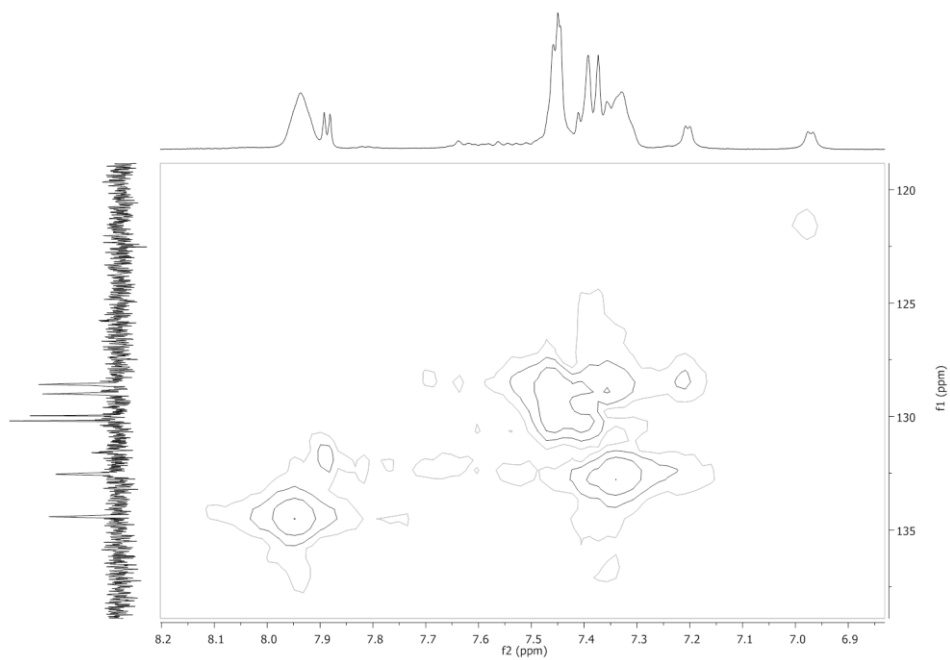


Figura 28 – HMBC do complexo $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CC}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2\text{NO}_2]$ 5 em $\text{Acetona-}d_6$.

1. Voltametria Cíclica.

Tabela 12- Dados de VC para os compostos sintetizados em diclorometano.

Complexo s	Solvent e	E _a (V)	E _c (V)	E _p /2 (V)	ΔE _p (mV)	I _a /I _c
<u>1</u>	DCM	1,36	1,26	1,31	101	5,3
		-	-1,01	-	-	-
		-	-1,14	-	-	-
		0,13	-	-	-	-
<u>2</u>	DCM	0,07	-0,01	0,028	77	1,8
		1,36	-	-	-	-
		-1,03	-1,21	-1,12	179	0,08
<u>4</u>	DCM	0,33	0,25	0,29	80	1,0
		-1,10	-1,29	-1,20	190	0,9
<u>5</u>	DCM	0,20	0,10	0,15	100	1,0
		-0,94	-1,08	-1,01	140	0,9
		0,08	0,005	0,04	70,6	1,1
<u>6</u>	DCM	1,38	-	-	-	-
		-1,17	-1,30	-1,24	127,3	0,02
		-0,96	-	-	-	-
<u>8</u>	DCM	0,86	-	-	-	-
		-	-0,64	-	-	-
<u>9</u>	DCM	0,78	-	-	-	-